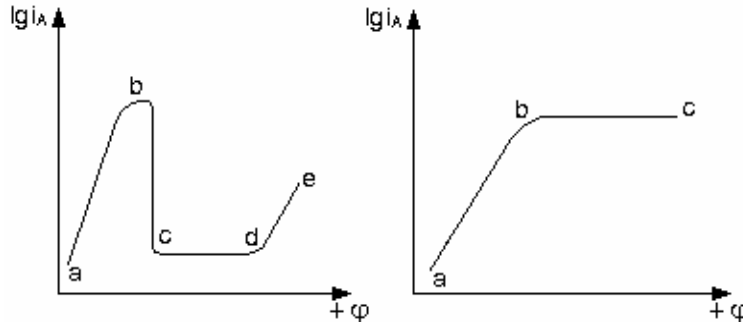


SỰ OXY HÓA ANOT KIM LOẠI

I- BIỂU THỨC CHUNG CỦA TỐC ĐỘ TAN ANOT KIM LOẠI.

Sự nghiên cứu động học quá trình oxy hóa anot kim loại thường dựa trên mối quan hệ mật độ dòng anot i_A và sự chuyển dịch thế điện cực khỏi trạng thái cân bằng.

Sự phụ thuộc giữa i_A vào $(A$ ở dạng tổng quát được trình bày trên hình 7.1 (a) và (b).



Hình 7.1. Hình (a) và (b) đường cong phân cực anot

- a: ab sự hòa tan anot hoạt hóa
- bc sự chuyển sang trạng thái thụ động
- cd khoảng thụ động hóa
- de sự chuyển dịch khỏi trạng thái thụ động
- b: ab sự hòa tan anot hoạt hóa
- bc dòng anot giới hạn

Trường hợp (a) là thí dụ kim loại có khả năng chuyển sang trạng thái thụ động khi phân cực anot, điều đó thể hiện trên đoạn bc của đường cong, tốc độ tan giảm cùng với sự phân cực anot và tạo được giá trị cực tiểu trên đoạn cd. Sự phân cực anot tiếp theo sẽ dẫn đến sự tăng tốc của quá trình anot biểu thị ở đoạn de.

Trường hợp (b) giành cho kim loại không chuyển sang trạng thái thụ động khi phân cực anot, sau khi đạt đến thế dương đủ lớn, tốc độ tan i_A đạt đến giá trị giới hạn (dòng anot giới hạn).

Trên hình (a) và (b) đoạn ab đặc trưng cho sự phụ thuộc tuyến tính giữa $($ và $\lg i_A$ đó là phương trình Tafel. Khoảng này được gọi là khoảng hòa tan hoạt hóa.

Sự thay đổi thế điện cực theo chiều dương từ vị trí cân bằng có thể được gây ra do tác dụng của chất oxy hóa, hoặc do tác dụng phân cực anot từ nguồn điện ngoài. Sự nghiên cứu đã chứng tỏ rằng cả hai cách phân cực đều dẫn đến tốc độ tan như nhau của kim loại nếu như giá trị thế điện cực đạt được trong cả hai trường hợp là như nhau.

Đối với mục đích nghiên cứu thực nghiệm thuận tiện người ta sử dụng nguồn điện ngoài để phân cực anot. Đó là nội dung phương pháp ganvanostatic và potentiostatic.

Ta nghiên cứu sự phân cực anot thuần túy, tức là trong trường hợp dung dịch không chứa chất oxy hóa nào khác ngoài ion kim loại của điện cực, tốc độ tan anot được xác định bằng sự dịch chuyển thế nhờ nguồn điện ngoài.

Trong trường hợp phân cực anot $i_a \gg i_k$ và $i_A = i_a$

Nếu bỏ qua thế khuếch tán (1 cũng như bỏ qua thế gây ra do các ion hoạt động bề mặt thì:

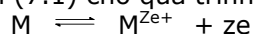
$$i_A = i_a - i_k = K_1^0 \cdot e^{\frac{\alpha \Delta \phi Z F}{RT}} - K_2^0 \cdot a_{M^{Z+}} \cdot e^{-\frac{\beta \Delta \phi Z F}{RT}} \quad (7.1)$$

Trong đó: Z: Hóa trị ion kim loại,

α : Hoạt độ cation kim loại trong lớp điện kép,

$(, ($: Là hệ số động học ($\alpha + \beta = 1$).

Áp dụng phương trình (7.1) cho quá trình:



Phản ứng nghịch diễn ra với tốc độ nhỏ. Nồng độ ion kim loại tan ra tích lũy nhanh trong lớp anot gây ra dòng khuếch tán theo hướng từ bề mặt kim loại vào sâu trong dung dịch dưới tác dụng của điện trường tạo ra giữa anot và điện cực phụ trợ. Tốc độ này được biểu thị qua i_A , như đã chỉ ra ở biểu thức (3.22):

$$i_A = \frac{ZF}{1 - n_k \frac{\chi}{\chi + \chi'}} \frac{D}{\delta} (a_{M^{z+}} - a_{M^{z+}}^0) \quad (7.2)$$

nk: Số tải của ion kim loại đang nghiên cứu
 (: Độ dẫn điện riêng của dung dịch muối kim loại tham gia phản ứng ở điện cực
 (': Độ dẫn điện riêng của chất điện giải không tham gia phản ứng ở điện cực, chỉ đóng vai trò làm chất dẫn điện,

(: Độ dày lớp khuếch tán,

ĉ: Là hoạt độ ion kim loại ở sát bề mặt điện cực và hoạt độ ion trong dung dịch.

Nếu (' >> (thì Ĝ = 0

Khi đó iA được xác định bằng quá trình khuếch tán .

Từ (7.2) ta có: $i_A = \hat{G}$ (7.3)

Phương trình (7.1) và (7.2) biểu thị chung một quá trình, nên phải bằng nhau. Sau khi cân bằng hai vế phải của (7.1) và (7.2) ta rút ra được giá trị Ĝ:

$$a_{M^{z+}} = \frac{K_1^0 \cdot e^{\frac{\alpha \Delta \phi ZF}{RT}} + \frac{ZF}{1 - n_k \chi} a_{M^{z+}}^0}{\frac{ZF}{1 - n_k X} \frac{D}{\delta} + K_2^0 \cdot e^{-\frac{\beta \Delta \phi ZF}{RT}}} \quad (7.4)$$

Thay giá trị Ĝ từ (7.4) vào (7.1) ta thu được biểu thức đối với iA

$$i_A = \frac{\frac{ZF}{1 - n_k X} \frac{D}{\delta} \left(K_1^0 \cdot e^{\frac{\alpha \Delta \phi ZF}{RT}} - K_2^0 \cdot a_{M^{z+}}^0 \cdot e^{-\frac{\beta \Delta \phi ZF}{RT}} \right)}{K_2^0 \cdot e^{-\frac{\beta \Delta \phi ZF}{RT}} + \frac{ZF}{1 - n_k X} \frac{D}{\delta}} \quad (7.5)$$

Số hạng đầu của mẫu số phương trình (7.5) biểu thị tốc độ khử của cation ở Ĝ = 1.

Số hạng thứ hai xác định tốc độ dòng khuếch tán ở điều kiện Ĝ

Nếu như ion MZ+ khử trên catot thì thay cho phương trình (7.2) chúng ta có:

$$i_k = \frac{ZF}{1 - n_k \chi} \frac{D}{\delta} (a_{M^{z+}}^0 - a_{M^{z+}}) \quad (7.6)$$

Khi Ĝ = 0, dòng catot đạt đến dòng giới hạn:

$$i_{K(gh)} = \frac{ZF}{1 - n_k \chi} \frac{D}{\delta} a_{M^{z+}}^0 \quad (7.7)$$

$$\frac{i_{K(gh)}}{a_{M^{z+}}^0} = \frac{ZF}{1 - n_k X} \frac{D}{\delta} \quad (7.8)$$

Từ phương trình (7.1) ở trạng thái cân bằng ((= 0

$$i_a = i_k = i_0 = K_1^0 = K_2^0 \cdot a_{M^{z+}}^0 \quad (7.9)$$

Và ĉ (7.10)

Đặt giá trị Ĝ từ (7.8), Ĝ từ (7.9) và Ĝ từ (7.10) vào (7.5) ta có:

$$i_A = \frac{\frac{i_{K(gh)}}{a_{M^{z+}}^0} i_0 \left(e^{\frac{\alpha \Delta \phi ZF}{RT}} - e^{-\frac{\beta \Delta \phi ZF}{RT}} \right)}{\frac{i_0}{a_{M^{z+}}^0} \cdot e^{-\frac{\beta \Delta \phi ZF}{RT}} + \frac{i_{K(gh)}}{a_{M^{z+}}^0}} \quad (7.11)$$

Giản ước Ĝ ở tử và mẫu số ta có:

$$i_A = \frac{i_{K(gh)} \cdot i_0 \left(e^{\frac{\alpha \Delta \phi ZF}{RT}} - e^{-\frac{\beta \Delta \phi ZF}{RT}} \right)}{i_0 \cdot e^{-\frac{\beta \Delta \phi ZF}{RT}} + i_{K(gh)}} \quad (7.12)$$

Trong quá trình phân cực anot, dòng giới hạn catot iK(gh) là không thể có. Tuy nhiên những đại lượng đặc trưng cho quá trình khuếch tán khi phân cực anot cũng có thể được biểu thị qua iK(gh) nhờ phương trình (7.8), đó là lý do sự có mặt iK(gh) trong phương trình (7.12).

Trong đa số trường hợp đối với i_0 không quá nhỏ $i_0 > i_0$. Sự khác nhau giữa i_0 và i_0 nhiều hay ít còn tùy thuộc bản chất kim loại, và β . Sự tăng β nhất thiết làm tăng sự khác nhau bởi vì i_0 tỉ lệ thuận với i_0 phụ thuộc yếu hơn vào β theo phương trình:

$$i_0 = J_0 a_{M^{z+}}^0 \quad (7.13)$$

Ở đây J_0 mật độ dòng trao đổi tiêu chuẩn tức $J_0 = i_0$ khi $\beta = 1$, khi phân cực anot ($\beta > 0$ số hạng β là nhỏ có thể giả thiết β và (7.5) trở thành:

$$i_A = i_0 \left(e^{\frac{\alpha \Delta \varphi Z F}{RT}} - e^{-\frac{\beta \Delta \varphi Z F}{RT}} \right) \quad (7.14)$$

Ở đây $i_0 = K_1^0 = K_2^0 \cdot a_{M^{z+}}$ là biểu thức (7.9).

Phương trình (7.14) khác phương trình (7.1) ở chỗ thay β bằng β đó là do giả thiết tốc độ khuếch tán rất lớn làm cho hoạt độ ion kim loại ở lớp sát bề mặt điện cực bằng hoạt độ trung bình β . Ở đây động học điện hóa là trội hơn hẳn động học khuếch tán.

Nếu như phân cực anot đủ lớn $i_A \gg i_0$ thì từ (7.1) ta có:

$$i_A = i_a = K_1^0 \cdot e^{\frac{\alpha \Delta \varphi Z F}{RT}} \quad (7.15)$$

Logarit hóa phương trình này ta thu được:

$$\Delta \varphi = -\frac{RT}{\alpha Z F} \ln K_1^0 + \frac{RT}{\alpha Z F} \ln i_A$$

$$\Delta \varphi = a + b \lg i_A$$

Ở đây

$$a \text{ L}$$

$$b \text{ L ở } 2980K$$

Biết $\beta = (cb + (\beta$
 Đối với một hệ điện hóa nhất định ($cb = \text{const}$)

$$\Delta \varphi = \varphi - \varphi_{cb} = a + b \lg i_A$$

$$\varphi = \varphi_{cb} + a + b \lg i_A$$

$$\varphi = a' + b \lg i_A$$

II- QUÁ TRÌNH TAN ANOT KIM LOẠI.

1) Nếu bỏ qua sự phân cực nồng độ thì động học phản ứng oxy hóa kim loại chỉ phụ thuộc năng lượng hoạt hóa và biến đổi theo thế điện cực anot (phân cực anot).

Sự phụ thuộc tuyến tính giữa $\lg i_A$ vào thế điện cực (a được biểu thị trên đoạn thẳng ab trên hình 7.1(a) và (b) với hệ số góc $\text{tg}(\beta = b = \beta$ ở 250C.

Sự nghiên cứu thực nghiệm cho thấy ($\beta = 0,5$ và $b \text{ L}$. Nếu thực nghiệm đo được $\text{tg}(\beta$ thì có thể xác định được số electron tham gia phản ứng Z .

Trong tất cả các trường hợp khi động học điện hóa của quá trình không bị phức tạp bởi các yếu tố bổ sung khác thì sự phụ thuộc giữa (a và $\lg i_A$ là sự phụ thuộc đường thẳng - đường thẳng Tafel.

$$\varphi = a + b \lg i_A$$

Và hệ số góc $b = \beta$ (7.16)

Nhưng trong thực tế hệ số góc b đo được bằng thực nghiệm có giá trị khác xa với đại lượng $0,059/(Z \cdot \beta)$. Ở đây Z là hoá trị của sản phẩm cuối và ($\beta = 0,5$.

Nhưng nếu thay giá trị ($\beta = 0,5$ (đối với đa số kim loại giá trị ($\beta = 0,5$) vào hệ số góc đo được thì giá trị Z tính được khác với giá trị Z theo phương trình tỷ lệ lượng $M = M^{z+} + Z e$. Và nếu thay giá trị Z là hoá trị sản phẩm cuối vào phương trình (7.16) rồi sử dụng giá trị b đo từ thực nghiệm để tính (β , thì giá trị ($\beta < 0,5$.

Những bằng chứng trên cho phép nhận định rằng cơ chế phản ứng oxy hóa anot trên điện cực là không đơn giản, phương trình Tafel chỉ thích hợp với một giai đoạn sơ cấp nào đó.

2) Phương trình (7.1) biểu thị tốc độ phản ứng anot trong điều kiện chấp nhận hoạt độ kim loại nguyên chất $a_M = 1$. Còn hoạt độ các ion khác không có mặt trong phương trình này, như thế ta đã đương nhiên kết luận tốc độ oxy hóa kim loại không phụ thuộc vào sự có mặt của các ion khác, ngoài ion kim loại hòa tan. Kết luận này không phải luôn được thừa nhận bằng thực nghiệm. Thường tốc độ phản ứng ở anot phụ thuộc vào pH (tức phụ thuộc vào hoạt độ ion H_3O^+) và phụ thuộc vào hoạt độ một số chất có mặt trong dung dịch (ví dụ các chất oxy hóa mạnh, ion Cl^- ...). Vì thế phương trình (7.1) trong trường hợp tổng quát có thể viết:

$$i_A = K_1^0 \cdot a_1^{x_1} \cdot a_2^{x_2} \dots e^{\frac{\alpha \Delta \varphi Z F}{RT}} \quad (7.17)$$

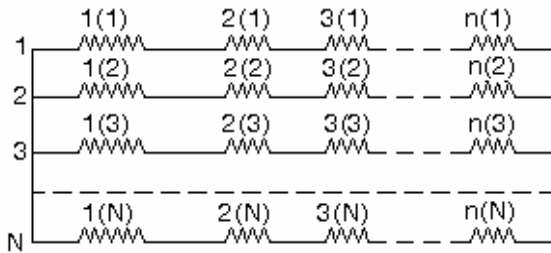
Ở đây a_1, a_2, \dots hoạt độ các chất tham gia trực tiếp vào phản ứng.

x_1, x_2, \dots hệ số lũy thừa xác định bậc của phản ứng.

Trên hình (7.2) trình bày sơ đồ tổng quát của phản ứng bao gồm N phản ứng song song, trong mỗi phản ứng song song có n giai đoạn nối tiếp nhau.

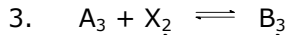
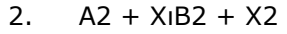
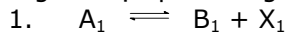
Các chỉ số 1, 2, 3, ..., n (N) là những phản ứng nối tiếp. Giả sử sự tan của kim loại diễn ra đồng thời bằng một vài con đường, chẳng hạn diễn ra bằng các phản ứng song song. Một số phản ứng song song diễn ra bằng các giai đoạn nối tiếp nhau. Trong trường hợp chung số giai đoạn mỗi phản ứng song song là không như nhau.

$$n_1(1) \neq n_2(2) \neq n_3(3) \neq \dots \neq n_N(N)$$



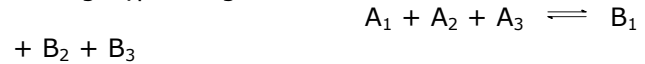
Hình 7.2. Sơ đồ tổng quát của phản ứng.

Và mỗi giai đoạn phản ứng có thể viết:

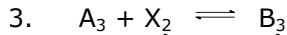
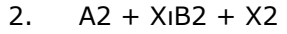
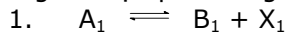


Quá trình diễn ra bằng cách một trong số các phản ứng song song là nhanh nhất. Vì vậy động học của quá trình sẽ được xác định bằng phản ứng song song nhanh nhất.

Giai đoạn chậm nhất của phản ứng song song này sẽ quyết định tốc độ toàn bộ quá trình. Phương trình tổng cộng của phản ứng trong trường hợp chung là:



Và mỗi giai đoạn phản ứng có thể viết:



(Sơ đồ a)

A_i , B_i là những tiểu phân ổn định (bền) còn X_i là các tiểu phân không bền về phương diện nhiệt động, ví dụ gốc các ion có giá trị không ổn định. Trong trường hợp các tiểu phân ổn định không tham gia phản ứng, khi đó các sản phẩm không ổn định phản ứng với nhau, ví dụ:



Nếu hoạt độ của các tiểu phân ổn định A_i và B_i đủ lớn và vì vậy có thể bỏ qua sự thay đổi của chúng thì tốc độ phản ứng theo sơ đồ a có thể viết:

$$1. \quad v_1 = aW_1 - X_1W_{-1}$$

$$2. \quad v_2 = X_1W_2 - X_2W_{-2}$$

$$3. \quad v_3 = X_2W_3 - bW_{-3}$$

(Sơ đồ b)

a , b là hoạt độ các chất đầu và chất cuối của A_i và B_i ,

X_i là hoạt độ của chất không ổn định trung gian,

W_i và W_{-i} là hằng số tốc độ phản ứng thuận và nghịch gắn liền với hoạt độ các chất A_2 , A_3 , B_1 và B_2 , chúng có giá trị không đổi ở một nhiệt độ không đổi.

Ở trạng thái ổn định của phản ứng, ta có:

$$v_1 = v_2 = v_3 = v \quad (7.18)$$

Từ biểu thức 1 (sơ đồ b) ta thu được:

$$X_1 = \frac{aW_1}{W_{-1}} - \frac{v}{W_{-1}} \quad (7.19)$$

Thay X_1 từ (7.19) vào biểu thức 2 (sơ đồ b) ta thu được X_2 :

$$X_2 = \frac{aW_1W_2}{W_{-1}W_{-2}} - \frac{vW_2}{W_{-1}W_{-2}} - \frac{v}{W_{-2}} \quad (7.20)$$

Thay X_2 vào biểu thức 3 của sơ đồ b ta thu được:

$$v = \frac{aW_1W_2W_3}{W_{-1}W_{-2} + W_2W_3 + W_{-1}W_3} - \frac{bW_{-1}W_{-2}W_{-3}}{W_{-1}W_{-2} + W_2W_3 + W_{-1}W_3} \quad (7.21)$$

Phản ứng tổng cộng diễn ra từ trái sang phải vì thế tốc độ phản ứng thuận là rất lớn so với phản ứng nghịch:

$$W_i \gg W_{-i}$$

Do đó có thể coi \hat{c} .

Số hạng thứ hai của (7.21) là rất nhỏ so với số hạng đầu, có thể bỏ qua. Từ đó tốc độ tổng cộng của phản ứng trình bày ở sơ đồ b:

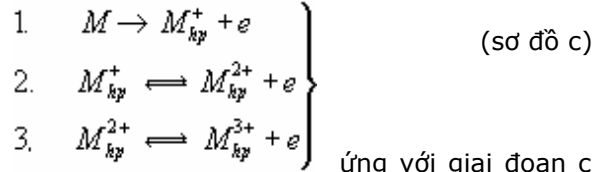
$$v = \frac{aW_1W_2W_3}{W_{-1}W_{-2} + W_2W_3 + W_{-1}W_3} \quad (7.22)$$

Biểu thức (7.22) có thể sử dụng cho phản ứng điện hóa sau khi biểu thị v qua mật độ dòng i_A .

Quá trình sẽ xảy ra chủ yếu theo con đường nào mà ở đó tốc độ phản ứng song song là lớn nhất. Như vậy động học của quá trình sẽ được quyết định bởi phản ứng xảy ra nhanh nhất

trong số các phản ứng song song và giai đoạn chậm nhất của phản ứng xảy ra nhanh nhất đó sẽ quyết định tốc độ của quá trình.

Ví dụ chúng ta khảo sát một quá trình oxy hóa kim loại xảy ra qua ba giai đoạn, với mỗi giai đoạn mất đi một điện tử để tạo thành sản phẩm cuối cùng là M^{3+} . Giả thiết rằng các chất trong dung dịch không tham gia các giai đoạn phản ứng và trong các giai đoạn phản ứng đó có một giai đoạn chậm nhất, tốc độ của giai đoạn này sẽ quyết định tốc độ toàn bộ quá trình phản ứng. Ví dụ giai đoạn (1) là quyết định động học quá trình, còn giai đoạn (2) và (3) xảy ra nhanh về cả hai phía, do vậy những chất tham gia trong các giai đoạn nhanh này có thể coi như trong trạng thái cân bằng. Khi đó ta có thể viết:



Dấu “(” ứng với giai đoạn chậm nhất và dấu “)” ứng với giai đoạn nhanh. Cho rằng sản phẩm oxy hóa của giai đoạn 1 và 2 được giữ lại trên bề mặt kim loại ở trạng thái hấp phụ. Song mức độ phủ đầy bề mặt điện cực của chúng là nhỏ và không làm thay đổi động học phản ứng.

Khi giai đoạn 1 là giai đoạn chậm nhất và $\alpha M = 1$, ($\alpha = 0,5$ thì tốc độ phản ứng anot sẽ là:

$$i_A = K_1 e^{\frac{\alpha_1 F \varphi}{RT}} \quad (7.23)$$

Logarit hóa phương trình này ta rút ra:

$$\varphi = -\frac{2RT}{F} \ln K_1 + \frac{2RT}{F} \ln i_A = \text{const} + 2,0,059 \lg i_A \quad (7.24)$$

Như vậy chúng ta nhận được phương trình Tafel với hệ số góc:

$$b = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg i_A} \right)_T = 2,0,059 = 0,18V$$

Nếu như ta cho giai đoạn 2 là giai đoạn chậm quyết định động học quá trình thì ta có:

$$i_A = K_2 \cdot a_{M^+} \cdot e^{\frac{\alpha_2 F \varphi}{RT}} \quad (7.25)$$

Trong đó có thể xác định được từ điện thế cân bằng của giai đoạn 1 (lúc này giai đoạn 1 là giai đoạn nhanh).

Cũng bằng cách như vậy ta có thể tính được tốc độ phản ứng anot khi giai đoạn 3 là giai đoạn chậm và quyết định động học quá trình anot, còn giai đoạn 1 và 2 xảy ra nhanh.

Ta xét ví dụ cụ thể: Quá trình hòa tan Cu trong dung dịch $CuSO_4$. Để giải thích một số kết quả thực nghiệm, chúng ta giả thiết cơ chế hòa tan Cu xảy ra qua hai giai đoạn sau:



Theo cơ chế trên thì giai đoạn 2 là giai đoạn xác định động học của quá trình, còn giai đoạn 1 xảy ra nhanh và các cấu tử trong giai đoạn 1 ở trạng thái gần như cân bằng. Khi đó tốc độ quá trình anot sẽ là:

$$i_A = K \cdot a_{Cu^+} \cdot e^{\frac{\alpha F \varphi}{RT}} \quad (7.26)$$

Trong đó có thể xác định được từ điện thế cân bằng của giai đoạn 1:

$$\varphi = \varphi_{cb} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Cu^+}$$

Từ đây rút ra:

$$a_{Cu^+} = e^{\frac{(\varphi - \varphi^0)F}{RT}}$$

Thay giá trị của a_{Cu^+} vào i_A ta có:

$$i_A = K \cdot e^{\left(-\frac{\varphi^0 F}{RT} \right)} \cdot e^{\frac{(1+\alpha)F\varphi}{RT}} = \text{const} + e^{\frac{3F\varphi}{2RT}} \quad (7.27)$$

Đối với quá trình anot ta có:

$$b_A = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg i_A} \right)_T = \frac{2}{3} \cdot 0,059 \approx 0,04V \quad (7.28)$$

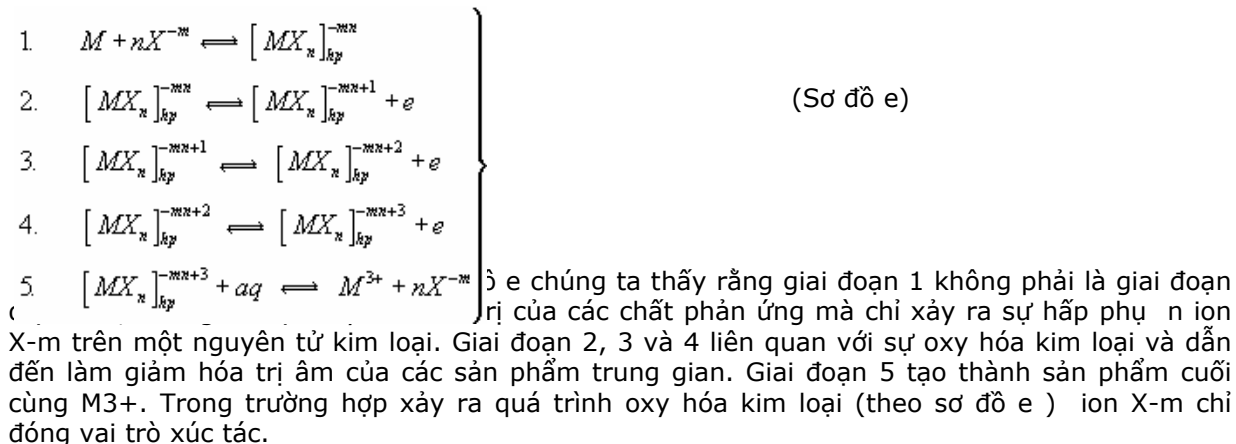
Nếu tốc độ khử Cu^{2+} đến Cu cũng được xác định bằng giai đoạn 2 thì tốc độ phản ứng catot ic sẽ là:

$$i_c = \overset{\leftarrow}{K} \cdot a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot e^{\left(\frac{\beta F \varphi}{RT}\right)} \quad (7.29)$$

Và $\text{bc} = \vec{G} = 0,118\text{V}$

Khác với hệ số chuyển động học (i và i của quá trình anot và catot đều bằng 0,5, hệ số góc b của đường thẳng ($- \lg i$ đối với quá trình anot và catot là khác nhau. Giá trị b_A và b_C tính được ở trên trùng với giá trị của chúng được xác định trên đường cong phân cực thực nghiệm. Điều đó chứng tỏ rằng cơ chế giả thiết trên là đúng.

Xác định thực nghiệm hệ số b chưa đủ để giải thích toàn bộ cơ chế xảy ra phản ứng, mà còn phải xét đến khả năng liệu có chất nào đó trong dung dịch tham gia trực tiếp vào trong quá trình phản ứng hay không. Có thể có những chất trong dung dịch tham gia vào thành phần các sản phẩm trung gian của quá trình oxy hóa kim loại và ở trạng thái hấp phụ. Khi đó một trong những khả năng mà quá trình phản ứng có thể xảy ra là:



Nếu tốc độ quá trình được xác định bằng giai đoạn 1 thì : \hat{c} hay

$$\lg i_A = \lg \vec{K}_1 + n \lg a_{X^{-m}}$$

Như vậy i_A không phụ thuộc vào điện thế. Bậc phản ứng (n) theo ion X^{-m} được xác định bằng hệ số góc của đường thẳng $\lg i_A \hat{G}$:

$$n = \left(\frac{\partial \lg i_A}{\partial \lg a_{X^{-m}}} \right)_T \quad (7.30)$$

Kết quả trên có thể kiểm tra bằng thực nghiệm. Tốc độ hòa tan anot kim loại phải phụ thuộc vào hoạt độ của ion X^{-m} trong dung dịch. Nếu tốc độ của quá trình được xác định bằng giai đoạn 2 thì:

$$i_A = \vec{K}_2 \cdot a_{[MX_n]_{hp}^{-mn}} \cdot e^{\frac{\alpha_2 F \varphi}{RT}} \quad (7.31)$$

có thể tính từ cân bằng của giai đoạn 1:

$$K_{cb} \text{ L} \quad \text{hoặc} \quad \vec{G} \quad (7.32)$$

Thay phương trình (7.32) vào (7.31) ta có:

$$i_A = \vec{K}_2 \cdot K_{cb} \cdot a_{X^{-m}}^n \cdot e^{\frac{\alpha_2 F \varphi}{RT}} \quad (7.33)$$

Từ đó:

$$\varphi = \text{const} - 2n \cdot 0,059 \lg a_{X^{-m}} + 2 \cdot 0,059 \lg i_A$$

Có thể kiểm tra thực nghiệm phương trình trên qua các hệ số góc sau:

$$b = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg i_A} \right)_{a_{X^{-m}}, T} = 2 \cdot 0,059 = 0,118\text{V}$$

Và $\hat{c} = -2n \cdot 0,059 = -n \cdot 0,118\text{V}$

Bằng cách như trên chúng ta có thể tính được tốc độ của quá trình anot hòa tan kim loại khi giai đoạn chậm nhất là các giai đoạn 3, 4 hoặc 5. Riêng đối với giai đoạn 5 mặc dù không xảy ra sự oxy hóa nhưng hoạt độ của chất ban đầu ở giai đoạn này lại được tạo thành trong giai đoạn trước, nên nó phải phụ thuộc vào điện thế. Ngoài ra do các cấu tử phản ứng ở giai đoạn 2,

3 và 4 đều ở trạng thái cân bằng nên trong phương trình động học xác định i_A bằng giai đoạn 5 là không có hệ số chuyển (.

Đại lượng G tìm được bằng thực nghiệm có thể cho phép xác định bậc phản ứng n theo các cấu tử của dung dịch có tham gia trong quá trình anot oxy hóa kim loại. Song tất nhiên n phải là số nguyên, cho nên nếu ta tìm được n là số lẻ thì phải quy tròn lại.

Chúng ta cần chú ý rằng không nhất thiết tất cả các sản phẩm trung gian đều được giữ ở trạng thái hấp phụ trên bề mặt điện cực, chúng có thể là dạng tổ hợp hoặc ion đơn, trong trường hợp ở hóa trị trung gian không bền của kim loại, và có thể tách khỏi bề mặt điện cực để oxy hóa tiếp tục trong dung dịch, ví dụ dưới tác dụng của ion hydro hoặc phân tử H_2O . Ngoài ra cũng không nhất thiết là mỗi giai đoạn kim loại chỉ mất một điện tử, có thể có giai đoạn mất hai điện tử và cũng có giai đoạn chỉ thay đổi thành phần của các cấu tử mà không thay đổi hóa trị của chúng.

Từ tất cả các điều trình bày ở trên ta thấy rằng khái niệm về động học oxy hóa kim loại của một phản ứng đã cho chỉ có thể nhận được sau khi đã nghiên cứu đầy đủ trong những dung dịch có nồng độ khác nhau, trong đó bao gồm cả việc xây dựng các đường cong phân cực của chúng. Bởi vì sự thay đổi thành phần dung dịch sẽ dẫn đến sự thay đổi cách phản ứng, ví dụ trong những dung dịch không có chất hoạt động bề mặt thì phản ứng có thể xảy ra theo cơ chế sơ đồ c, còn khi có chất hoạt động bề mặt trong dung dịch thì phản ứng có thể xảy ra theo cơ chế trình bày ở sơ đồ e.

III- ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ HẤP PHỤ ĐỐI VỚI QUÁ TRÌNH TAN ANOT KIM LOẠI.

Bề mặt của bất kỳ một vật thể rắn nào khi tiếp xúc với chất lỏng hoặc chất khí đều có thể hấp phụ các cấu tử của môi trường xung quanh. Sự hấp phụ sẽ làm giảm độ bền liên kết của các phân tử bề mặt với mạng tinh thể. Từ đó chúng ta thấy rằng sự hấp phụ ảnh hưởng rất lớn đối với quá trình tan anot kim loại.

Sự chuyển nguyên tử kim loại vào dung dịch dưới dạng ion có thể xem như là một dãy các giai đoạn oxy hóa nối tiếp nhau mà trong đó hấp phụ đã tham gia làm yếu dần mỗi liên kết của các nguyên tử bề mặt với mạng lưới tinh thể.

Giai đoạn đầu tiên của quá trình hòa tan anot kim loại là tạo thành mỗi liên kết hấp phụ hóa học giữa nguyên tử kim loại bề mặt với các cấu tử của môi trường.

Độ bền của liên kết này tăng cùng với sự tăng hóa trị của ion kim loại do phân cực anot. Các nguyên tử kim loại chuyển từ bề mặt điện cực vào dung dịch dưới dạng các cation hóa trị bền phải trải qua các sản phẩm trung gian được hấp phụ trên bề mặt điện cực. Thành phần của các sản phẩm trung gian này thay đổi theo từng giai đoạn phản ứng. Ví dụ như ở cơ chế trình bày ở sơ đồ e, các sản phẩm trung gian thường là những phức chất giữa ion kim loại với các anion trong dung dịch hoặc với các phân tử dung môi.

Nhiều công trình nghiên cứu đã chứng minh được các nhận định trên. Khi nghiên cứu quá trình hòa tan của Cd trong dung dịch H_2SO_4 1N đã nhận thấy rằng khi thêm KI vào dung dịch, tốc độ phản ứng anot ($i = \text{const}$) tăng lên rõ rệt, nhất là khi nồng độ KI lớn hơn $10^{-2}N$. Kết quả tương tự cũng nhận được khi cho KCl và KBr nhưng ở mức độ yếu hơn.

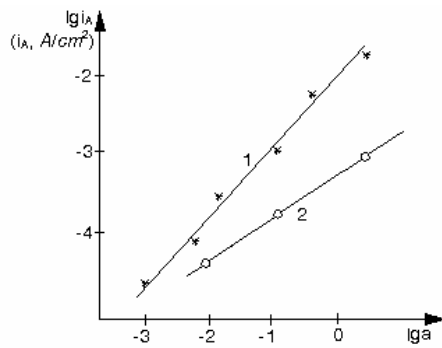
Sự hấp phụ của ion halogen có thể nhận biết trực tiếp bằng phương pháp đồng vị phóng xạ. Cần lưu ý khả năng hấp phụ anion trên bề mặt điện cực không đồng nhất với khả năng tạo phức của chúng.

Quá trình hòa tan anot In có tạo ra phức chất giữa In^{3+} với I^- , Br^- , Cl^- và F^- và độ bền của phức này tăng từ I^- đến F^- . Nhưng mỗi liên kết hấp phụ lại giảm từ I^- đến Br^- .

Ion F^- nói chung là không bị hấp phụ đặc biệt và không ảnh hưởng đến động học phản ứng anot.

Ion ClO_4^- ít có khả năng hấp phụ và do đó ít ảnh hưởng đến tốc độ hòa tan anot.

Ion SO_4^{2-} làm tăng rõ rệt quá trình hòa tan kim loại.



Hình 7.3. Ảnh hưởng hoạt độ a của ion SO_4^{2-} và Cl đối với tốc độ hòa tan thép chứa 2%Cr ở $pH=3$ và $\varphi = -0,25$ V trong các dung dịch:
 1. $H_2SO_4 + Na_2SO_4$,
 2. $HCl + KCl$.

Trên hình 7.3 cho thấy tốc độ hòa tan thép 2%Cr trong dung dịch sulfat lớn hơn trong dung dịch clorua khi cùng ở một điện thế và cùng hoạt độ SO_4^{2-} và Cl^- .

Ion SO_4^{2-} có ảnh hưởng đặc biệt đối với quá trình anot hòa tan niken. Có những sự trùng hợp về tác dụng của ion SO_4^{2-} và Cl^- . Nhiều công trình nghiên cứu đã chỉ ra rằng ion Cl^- kích thích quá trình hòa tan kim loại, đặc biệt là sắt. Song cũng có công trình nhận thấy ảnh hưởng kìm hãm của Cl^- đối với quá trình hòa tan kim loại nhóm sắt.

Những số liệu ngược nhau đó được giải thích là do trong dung dịch cùng tồn tại cả Cl^- lẫn SO_4^{2-} và chúng đều bị hấp phụ. Song có lẽ sự ưu tiên hấp phụ một trong hai loại ion trên, mà sự ưu tiên đó lại phụ thuộc vào nồng độ của chúng. Khi tăng nồng độ ion halogen trong dung dịch có thể kìm hãm hoặc kích thích quá trình hòa tan kim loại. Điều đó phụ thuộc vào nồng độ halogen.

Ở cùng nồng độ H_2SO_4 đặc, cho thêm KCl sẽ làm giảm tốc độ hòa tan kim loại, còn KBr thể hiện tác dụng kìm hãm rõ hơn. Như vậy trong trường hợp này ion halogen hấp phụ trên bề mặt kim loại đã kìm hãm quá trình hòa tan. Nhưng khi giảm nồng độ H_2SO_4 đi 100 lần thì KCl lại kích thích quá trình hòa tan kim loại.

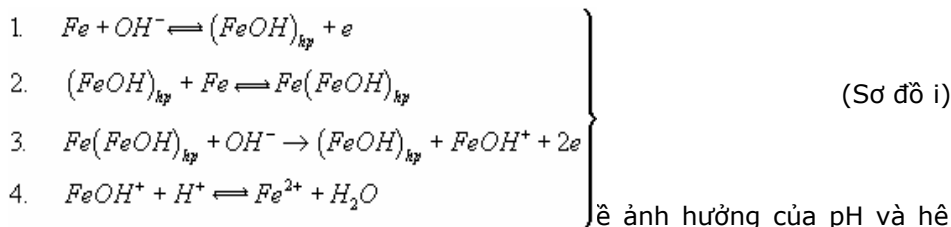
Khi nghiên cứu ảnh hưởng của hấp phụ đối với quá trình anot hòa tan kim loại, cần phải biết rằng sự hấp phụ các ion trên bề mặt điện cực làm thay đổi cấu tạo của lớp kép và như vậy sẽ ảnh hưởng lớn đến tốc độ phản ứng điện cực. Ngoài ra trong quá trình hấp phụ có thể xảy ra sự cạnh tranh hấp phụ giữa các loại ion với nhau hoặc với các phân tử dung môi, đặc biệt cần lưu ý đến sự hấp phụ của phân tử dung môi lưỡng cực như H_2O . Người ta nhận thấy tốc độ hòa tan kẽm từ hỗn hống trong dung dịch natripeclorat đặc, nhỏ hơn trong dung dịch có nồng độ loãng, tức trong dung dịch có hoạt độ H_2O lớn hơn.

IV- ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH TAN ANOT CỦA SẮT (Fe)

Theo quan niệm hiện đại thì quá trình anot hòa tan sắt không xảy ra trong một giai đoạn $Fe - 2e = Fe^{2+}$ mà xảy ra qua nhiều giai đoạn nối tiếp nhau với sự tạo thành các tổ hợp trung gian giữa kim loại với ion hoặc với các cấu tử khác có mặt trong dung dịch.

Các công trình nghiên cứu quá trình hòa tan sắt trong những dung dịch có pH khác nhau cho thấy rằng ở một điện thế như nhau tốc độ hòa tan sắt tăng cùng với sự tăng hoạt độ ion OH^- và quá thế tan anot của sắt trong các dung dịch axit giảm khi tăng pH.

Ví dụ ở cùng một điện thế trên các đường cong phân cực thì dòng anot của sắt (hay tốc độ hòa tan sắt) trong dung dịch $NaOH$ 2N lớn hơn 104 lần dòng anot trong dung dịch HCl 1N.



Để ảnh hưởng của pH và hệ số góc b của đường thẳng Tafel người ta giả thiết rằng ion OH^- đã tham gia tích cực vào quá trình phản ứng hòa tan sắt. Trong dung dịch axit nồng độ ion OH^- nhỏ, theo K.E. Heusler [8] người đầu tiên cho rằng nồng độ của ion OH^- trên bề mặt Fe lớn hơn rất nhiều so với nồng độ ion OH^- trong lòng dung dịch, do có sự phân ly của các phân tử nước hấp phụ trên bề mặt sắt, đồng thời đưa ra cơ chế hòa tan sắt trong dung dịch axit như sau:

Heusler cho rằng sản phẩm trung gian (FeOH)_{hp} đóng vai trò xúc tác và giai đoạn (3) là giai đoạn chậm nhất quyết định tốc độ của toàn bộ quá trình hòa tan sắt. Khi đó phương trình động học sẽ là:

$$i_A = K \cdot a_{Fe(FeOH)_{hp}} \cdot a_{OH^-} \cdot e^{\frac{\alpha 2 F \varphi}{RT}} \quad (7.34)$$

Giai đoạn 1 và giai đoạn 2 xảy ra nhanh nên các cấu tử của hai giai đoạn phản ứng đó ở bất kỳ điện thế nào cũng đạt cân bằng. Do vậy ta có thể tính được i_A từ hai giai đoạn 1 và 2: Đối với giai đoạn 1 ta có thể viết:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{(FeOH)_{hp}}}{a_{Fe} \cdot a_{OH^-}}$$

Cho rằng $a_{Fe}=1$ và gộp số hạng φ vào hằng số, chúng ta sẽ nhận được:

$$a_{(FeOH)_{hp}} = K' \cdot a_{OH^-} \cdot e^{\frac{F\varphi}{RT}}$$

Giai đoạn 2 không xảy ra theo cơ chế điện hóa nên sẽ được xác định qua hằng số cân bằng k.

$$a_{Fe(FeOH)_{hp}} = k \cdot a_{(FeOH)_{hp}} = k \cdot K' \cdot a_{OH^-} \cdot e^{\frac{F\varphi}{RT}}$$

Thay giá trị φ vào phương trình (7.34) và gộp các hằng số lại ta được:

$$i_A = K^0 \cdot a_{OH^-}^2 \cdot e^{\frac{(2\alpha+1)F\varphi}{RT}} \quad (7.35)$$

Hoặc \hat{c}

Nhưng \hat{c} nên ta có thể viết:

$$\ln i_A = \ln K_1 + 2pH + \frac{(2\alpha+1)F\varphi}{RT}$$

Ở đây K_1 bao gồm tất cả các hằng số.

Từ phương trình (7.35) chúng ta thấy rằng bậc phản ứng theo OH⁻ bằng 2 (n = 2), điều đó có nghĩa là khi tăng pH lên một đơn vị ở (= const thì tốc độ phản ứng i_A tăng 102 lần. Nếu pH = const với (= 0,5 thì hệ số góc của đường thẳng Tafel sẽ bằng:

$$b = \frac{2,3RT}{(2\alpha+1)} = \frac{0,059}{2} = 0,029 V$$

Hoạt độ của Fe(FeOH)_{hp} có thay đổi chút ít theo thời gian và phụ thuộc vào hiệu điện thế (. Nhưng nếu chúng ta đo nhanh bằng giao động ký giá trị "tức thời" của i_A ở điện thế (cho trước thì \hat{c} không kịp thay đổi và có thể coi là hằng số. Khi đó phương trình (7.34) sẽ là:

$$i_A = K^0 \cdot a_{OH^-} \cdot e^{\frac{\alpha 2 F \varphi}{RT}} \quad (7.36)$$

Hoặc \hat{c}

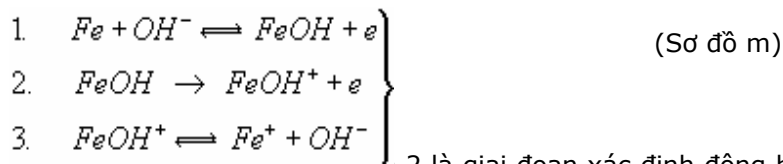
Như vậy bậc phản ứng theo OH⁻ bằng đơn vị (n = 1) và giá trị b:

$$b = \frac{2,3RT}{2\alpha F} = 0,059 V.$$

Đối với những điều kiện không ổn định, thực nghiệm đã tìm thấy bậc phản ứng \hat{c} (1 và b = 0,063 ≈ 0,059V.

Nhiều công trình nghiên cứu đã cho thấy trong khoảng pH từ 0 (5 đối với những điều kiện không ổn định thì n có giá trị từ 0,73 (1 và b từ 50 (100mV. Còn đối với những điều kiện ổn định thì n có giá trị từ 0 (2 và b từ 29 (75mV.

Nhà điện hóa người Mỹ J.OIM.Bockris và các cộng tác viên [9] đã đưa ra cơ chế hòa tan sắt như sau:



..... 2 là giai đoạn xác định động học của quá trình. Từ điều kiện cân bằng của giai đoạn 1 ta có:

$$a_{(FeOH)} = K \cdot a_{OH^-} \cdot e^{\frac{F\varphi}{RT}}$$

Như vậy phương trình động học đối với giai đoạn 2 sẽ có dạng:

ê

(7.37) Hoặc

$$\ln i_A = \ln K' + \ln a_{OH^-} + \frac{(\alpha + 1)F\phi}{RT}$$

Từ đây ta có n = 1 và:

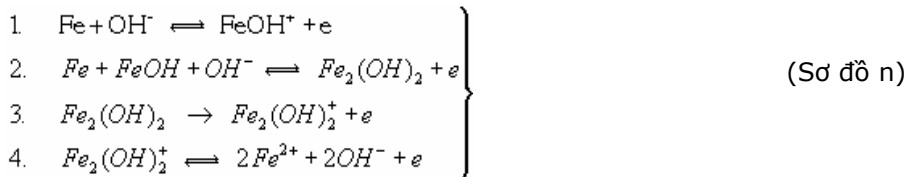
$$b = \frac{2,3RT}{(\alpha + 1)F} = \frac{0,059}{1,5} = 0,039 \approx 0,04 \text{ V}$$

Những đặc trưng động học như vậy được tìm thấy ở nhiều công trình đã được công bố. Mặc dù các số liệu thực nghiệm có tính chất đa dạng, song phần lớn các nhà nghiên cứu đều khẳng định rằng ion OH⁻ tham gia trong suốt quá trình anot hòa tan sắt.

Các kết quả tương tự cũng nhận được khi nghiên cứu về động học hòa tan của những nguyên tố cùng nhóm sắt như niken và coban.

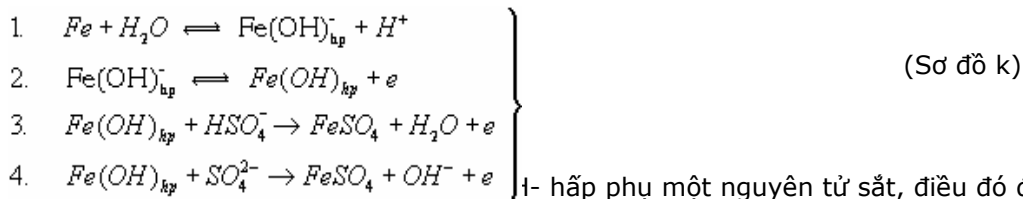
Một số công trình nghiên cứu cho thấy rằng nhiệt độ nung đã ảnh hưởng nhiều đến cấu trúc của sắt và do vậy sẽ liên quan đến cơ chế hòa tan sắt. Ví dụ nghiên cứu quá trình hòa tan sắt trong dung dịch axit H₂SO₄ loãng, khi điện cực được chuẩn bị từ sắt nung không quá 3000C trong chân không thì điện cực sắt sẽ hòa tan theo sơ đồ cơ chế I và phức chất Fe(FeOH)_{hp} được tạo ra rất nhanh nhưng quá trình phân hủy lại chậm (giai đoạn 3 của cơ chế I). Nếu mẫu điện cực sắt được nung từ 7500C (9000C trong chân không thì số điểm hoạt động trên bề mặt mẫu giảm đi rõ rệt và trong điều kiện đó Fe(FeOH)_{hp} thực tế không được tạo thành. Ở trường hợp này quan sát thấy quá trình hòa tan sắt xảy ra theo sơ đồ cơ chế (m), có nghĩa là tốc độ phản ứng của quá trình được quyết định bởi tốc độ chuyển phức FeOH qua lớp kép cùng với sự oxy hóa Fe đến FeOH⁺.

Một số các nhà điện hóa Nga như Ja.D.Rytner, A.U.Rotinianian [10], đã đưa ra cơ chế hòa tan sắt như sau:



Các tác giả này có tính đến độ phủ đầy bề mặt sắt (bằng sản phẩm trung gian Fe₂(OH)₂). Kết quả nhận thấy rằng ở pH thấp và phân cực anot nhỏ thì ((0, bậc phản ứng theo OH⁻ n = 2 và b (29mV, trong dung dịch ít axit hơn và khi phân cực anot lớn thì ((1, n = 0 và b (20mV. Như vậy sự thay đổi các tính chất động học không những phụ thuộc vào sự thay đổi cấu trúc bề mặt điện cực mà còn phụ thuộc vào pH và điều kiện phân cực.

Trong một số trường hợp người ta cho rằng ngoài ion OH⁻ còn có những ion khác trong môi trường tham gia vào quá trình hòa tan sắt. Để kiểm tra giả thiết này một số tác giả Nga như Fuorianovitr, Sokouova [11] đã tiến hành nghiên cứu quá trình hòa tan anot của sắt trong dung dịch Na₂SO₄ + H₂SO₄ (nồng độ chung của SO₄²⁻ và HSO₄⁻ là 10-3N và 1N) ở pH từ 0 (5. Các số liệu thực nghiệm nhận được đã giải thích thỏa đáng bằng sơ đồ động học sau:



hấp phụ một nguyên tử sắt, điều đó được hình dung cụ thể hơn so với các sơ đồ khác và trong dung dịch axit nên H₂O tác dụng chứ không phải ion OH⁻ vì hoạt độ của nó rất nhỏ. Giai đoạn 3 và 4 xảy ra song song, có nghĩa là các tác giả này muốn mô tả vai trò như nhau của SO₄²⁻ và HSO₄⁻. Nếu ký hiệu các anion trên đều là A-n thì chúng ta có thể viết phương trình tốc độ phản ứng đối với giai đoạn chậm 3 hoặc 4 như sau:

$$i_A = K \cdot a_{\text{Fe}(\text{OH})_{hp}} \cdot a_{A-n} \cdot e^{\frac{\alpha F \phi}{RT}} \quad (7.38)$$

Hoạt độ của (FeOH)_{hp} có thể tính được từ cân bằng phản ứng của giai đoạn 1 và từ giai đoạn 2. Từ giai đoạn 1 ta có:

$$a_{\text{Fe}(\text{OH})_{hp}} = \frac{K_1}{a_{\text{H}^+}} \quad (7.39)$$

K₁ hằng số cân bằng, G.

Từ giai đoạn 2 ta có thể viết:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe(OH)}_{\text{hp}}}}{a_{\text{Fe(OH)}_{\text{hp}}^{\text{c}}}}$$

Kết hợp với phương trình (2.39) ta có:

$$e^{\frac{(\varphi - \varphi^0)F}{RT}} = \frac{a_{\text{Fe(OH)}_{\text{hp}}} \cdot a_{\text{H}^+}}{K_1}$$

Rút ra \hat{c}

Thay giá trị của \hat{c} vào phương trình (7.38) sau khi cho rằng $(0 = \text{const})$ và gộp tất cả các hằng số lại, chúng ta nhận được phương trình tốc độ phản ứng :

$$i_A = K^0 \cdot \frac{1}{a_{\text{H}^+}} \cdot a_{\text{A}^{n-}} \cdot e^{\frac{(1+\alpha)F\varphi}{RT}} \quad (7.40)$$

Hoặc: \hat{c} (7.41)

Như vậy bậc phản ứng đối với H^+ bằng -1 ($n = -1$) hoặc đối với ion OH^- bằng 1 ($n=1$). Từ phương trình (7.1) hoặc (7.17) chúng ta thấy rằng tốc độ phản ứng anot hòa tan sắt không những phụ thuộc vào pH của môi trường mà còn phụ thuộc vào sự có mặt của những anion khác. Sơ đồ cơ chế cuối này (sơ đồ k) đã mở ra con đường giúp chúng ta tham khảo khi nghiên cứu quá trình hòa tan sắt trong những dung dịch khác có chứa các anion hoặc các hợp chất của chúng.

Trong thực tế, môi trường ăn mòn thường có thành phần phức tạp, có thể là hỗn hợp của nhiều chất điện ly nên để hiểu được bản chất ăn mòn của kim loại và nhất là của hợp kim nhiều cấu tử trong môi trường là một điều rất khó. Điều này càng khó khăn hơn vì tốc độ ăn mòn như chúng ta đã biết được xác định không những chỉ do quá trình anot hòa tan kim loại mà còn do cả quá trình catot khử các chất oxy hóa có trong môi trường.

Chương VIII

CƠ SỞ ĐIỆN HÓA QUÁ TRÌNH ĂN MÒN KIM LOẠI

I- CÁC ĐỊNH NGHĨA LIÊN QUAN ĐẾN QUÁ TRÌNH ĂN MÒN KIM LOẠI.

1. Ăn mòn kim loại.

Ăn mòn là sự phá hủy kim loại do phản ứng hóa học hay điện hóa xảy ra giữa kim loại với môi trường bên ngoài. Nói cách khác, đó là quá trình chuyển nguyên tử kim loại sang dạng hợp chất của nó.

2. Môi trường ăn mòn.

Môi trường ăn mòn là môi trường trong đó diễn ra quá trình ăn mòn kim loại. Có thể là môi trường khí, dung dịch chất điện ly, nước tự nhiên, ăn mòn trong khí quyển, trong đất.

3. Ăn mòn hóa học.

Ăn mòn hóa học là sự ăn mòn gây ra bởi các phản ứng hóa học xảy ra trực tiếp giữa kim loại với môi trường. Trong các trường hợp này trên bề mặt kim loại không tạo thành những pin cục bộ và cũng không sinh ra dòng điện cục bộ.

Ví dụ: Kim loại bị ăn mòn ở nhiệt độ cao, hay trong khí khô hoặc trong chất lỏng không điện ly.

4. Ăn mòn điện hóa.

Ăn mòn điện hóa là sự ăn mòn gây nên bởi các phản ứng điện hóa xảy ra giữa kim loại với môi trường. Trên bề mặt kim loại tạo thành những pin cục bộ và sinh ra các dòng điện cục bộ. Tốc độ phản ứng ăn mòn điện hóa không chỉ phụ thuộc thể điện cực mà còn phụ thuộc động học các quá trình ăn mòn.

5. Nguyên tố ganvani ăn mòn.

Nguyên tố ganvani ăn mòn đó là nguyên tố ganvani (pin ăn mòn) được tạo ra do tiếp xúc giữa kim loại với chất điện ly và hoạt động của nó gây ra sự ăn mòn kim loại.

6. Pin ăn mòn vĩ mô.

Pin ăn mòn vĩ mô là pin ăn mòn mà điện cực của nó có kích thước nhìn thấy bằng mắt thường.

7. Vi pin ăn mòn.

Vi pin ăn mòn là pin ăn mòn mà điện cực của nó chỉ có thể phát hiện được nhờ kính hiển vi.

8. Pin nồng độ ăn mòn.

Pin nồng độ ăn mòn là pin ăn mòn được tạo ra do sự khác nhau về nồng độ chất điện ly hay khác nhau nồng độ chất khử cực.

9. Sự phân cực.

Sự thay đổi thế điện cực do kết quả của sự lưu thông dòng điện.

10. Dòng ăn mòn.

Tốc độ ăn mòn điện hóa được biểu diễn bằng đơn vị mật độ dòng điện được gọi là dòng ăn mòn.

11. Sự khử phân cực.

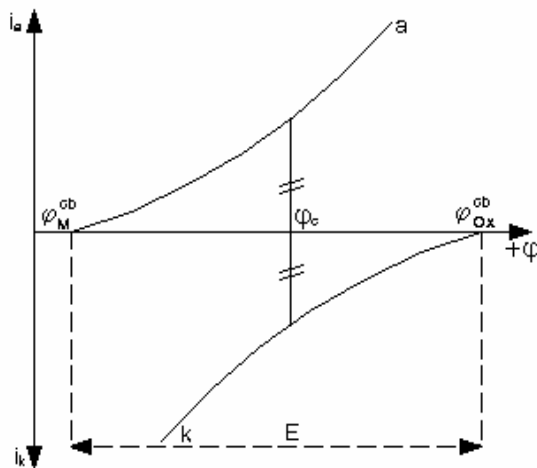
Sự giảm phân cực điện cực được gọi sự khử cực.

II- NGUYÊN TẮC CHUNG CỦA QUÁ TRÌNH ĂN MÒN ĐIỆN HÓA KIM LOẠI.

Có thể phân tích sơ đồ quá trình ăn mòn từ sự bắt đầu phân tích động học sự oxy hóa kim loại và sự khử chất oxy hóa phổ biến nhất (H^+ và O_2). Trên cùng một bề mặt kim loại xảy ra hai quá trình trái ngược nhau: sự oxy hóa kim loại và sự khử chất oxy hóa. Cả hai quá trình này phải xảy ra đồng thời để đảm bảo lượng electron như nhau tách ra từ kim loại chuyển đến chất oxy hóa trong đơn vị thời gian. Chỉ trong trường hợp như vậy mới có trạng thái ổn định.

Cơ chế điện hóa của quá trình ăn mòn chấp nhận rằng sự oxy hóa và sự khử diễn ra một cách phụ thuộc nhau với sự tương ứng của thế và dòng (dòng biểu thị tốc độ của quá trình). Người ta xác định động học quá trình ăn mòn chính là động học sự oxy hóa kim loại và sự khử chất oxy hóa trên một chỗ của bề mặt kim loại. Electron tự do ở một điểm của bề mặt kim loại

có thể di chuyển đến một điểm khác và ở đó kết hợp với chất oxy hóa. Sự di chuyển các electron này diễn ra không bị cản trở vì tính dẫn điện cao của kim loại. Các điểm này có thể di chuyển trên khắp bề mặt kim loại. Dưới ảnh hưởng của các nguyên nhân khác nhau các điểm đó có thể lưu lại lâu trên một chỗ, khi đó gây ra sự ăn mòn điểm.



Hình 8.1. Giản đồ đơn giản của quá trình ăn mòn điện hóa kim loại

a là đường cong phân cực anot,

k là đường cong phân cực catot,

$\varphi_M^{cb}, \varphi_{Ox}^{cb}$ thế cân bằng của kim loại và chất

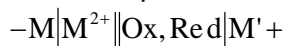
oxy hóa,

φ_e thế ổn định của kim loại bị ăn mòn (còn gọi

là thế ăn mòn).

Sự ăn mòn điện hóa, trong đó quá trình khử và oxy hóa xảy ra đồng thời nhưng không cùng một phản ứng đã cho phép phân tích sự ăn mòn nhờ các đường cong phân cực anot và catot (hình 8.1). Trên hình 8.1 trình bày giản đồ ăn mòn kim loại và sự khử của chất oxy hóa. Để cho quá trình oxy hóa xảy ra phải âm hữU.

Chúng ta hãy tách rời kim loại khỏi chất oxy hóa và cấu tạo nguyên tố ganvani dưới dạng:



Ở đây M là kim loại hoạt động (nó có thể bị oxy hóa) Ox, Red là dạng oxy hóa và dạng khử của chất oxy hóa. M' là một kim loại trơ nào đó và trên nó động học của quá trình Ox - Red diễn ra như trên kim loại hoạt động.

Trong các điều kiện mạch hở, sức điện động của pin đo được là:

$$E = \varphi_{Ox}^{cb} - \varphi_M^{cb}$$

Đây là số đo công cực đại của sự oxy hóa kim loại, nó chính là $-(G)$. Ta đã biết $-(G = EZF)$. Trong đó ZF lượng điện, trong điều kiện cân bằng dòng $J_a = J_k = 0$ (hoặc rất nhỏ). Điều kiện này đảm bảo tính thuận nghịch của quá trình.

Sự giảm thế nhiệt động đẳng áp là nguyên nhân gây ra phản ứng oxy hóa kim loại và khử chất oxy hóa.

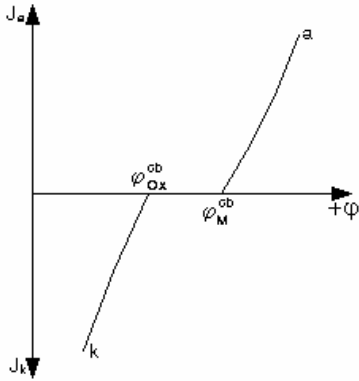
Trong hệ này có ý nghĩa lớn vì nó xác định khả năng nhiệt động của sự ăn mòn. Một cách đơn giản ta nhúng kim loại vào dung dịch chứa chất oxy hóa thì trạng thái ổn định chỉ có trong điều kiện tốc độ phản ứng oxy hóa kim loại M ($M^{2+} + 2e$ bằng tốc độ khử chất oxy hóa $Ox + 2e$ (Red). Điều đó có nghĩa ở thế ổn định (c tốc độ quá trình anot (sự oxy hóa) bằng tốc độ quá trình catot (sự khử). Điều này được trình bày ở hình 8.1. Tại (c tốc độ của hai quá trình phải bằng nhau. Trong điều kiện này không thể đo trực tiếp dòng.

Dòng ăn mòn là số lượng các tiểu phân (hoặc đương lượng gam) phản ứng trên bề mặt kim loại quy ra đơn vị dòng điện. Nếu như bề mặt kim loại có thể xác định qua đại lượng W thì

$i_a = \frac{J_a}{W}$ và $i_k = \frac{J_k}{W}$ (i_a và i_k là số mật số dòng). Trong nhiều kiến thức ta có $J_a = J_k$

hoặc $i_a = i_k$ nếu chấp nhận cả hai phản ứng diễn ra trên bề mặt có cùng độ lớn W .

Ở hình 8.1 các đường cong phân cực anốt và catot của một kim loại đã cho trong một dung dịch có thành phần xác định và một chất oxy hóa đã cho trên bề mặt của kim loại này. Độ lệch của các đường cong a, k xác định động học quá trình. Qua trình bày ở hình 8.1 ta thấy độ lớn cho ta biết khả năng ăn mòn của kim loại nhất định dưới ảnh hưởng của chất oxy hóa nhất định, đồng thời độ dốc các đường cong (a) và (k) liên quan tới tốc độ quá trình ăn mòn.



Hình 8.2. Các đường cong phân cực ứng với trường hợp $\varphi_{Ox}^{cb} < \varphi_M^{cb}$ ($E < 0$).

Sự ăn mòn xảy ra khi $-G > 0$ (tức là $E > 0$). Nếu $E < 0$ tức là $\varphi_{Ox}^{cb} - \varphi_M^{cb} < 0$ và $\varphi_{Ox}^{cb} < \varphi_M^{cb}$ thì kim loại không bị ăn mòn (hình 8.2).

Sự ăn mòn của kim loại trong chất oxy hóa này không xảy ra.

Một điều quan trọng là ở cùng giá trị $-G$ nhất định tốc độ ăn mòn có thể khác nhau.

Đường cong phẳng ứng với quá thế lớn còn đường cong dốc hơn ứng với quá thế nhỏ.

Khi quá thế của phản ứng $nOx + ze$ ($nRed$ lớn (phẳng hơn) ta được trường hợp kim hãm catot hay ức chế catot hình 8.3A.

Trong trường hợp ức chế catot, động học của quá trình ăn mòn được xác định bằng tốc độ của quá trình catot. Trong

trường hợp này (c gần hơn (8.3A)).

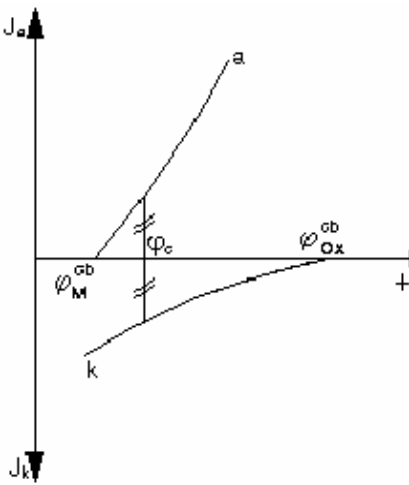
Khi quá thế của phản ứng $M (M^{2+} + 2e)$ lớn thu được sự kim hãm anốt. Khi đó (c gần hơn (hình 8.3B)).

Khái niệm về thế cân bằng của kim loại và chất oxy hóa cần được giải thích rõ thêm như sau: Trong dung dịch nào đó của chất oxy hóa tại thời điểm đầu tiên là không có dạng khử và trong dung dịch này cũng không có $M+Z$. Trong điều kiện như thế khái niệm "thế cân bằng" không có ý nghĩa.

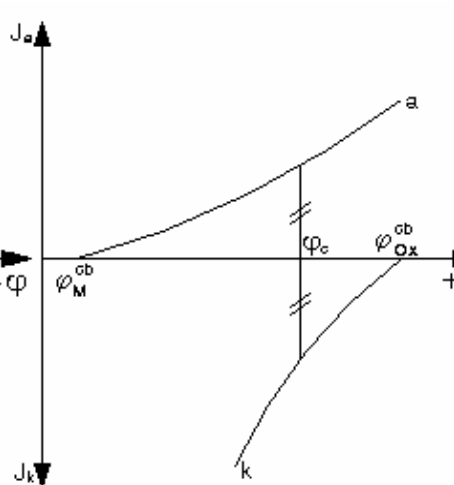
Sự phù hợp với phương trình Nernst của chất oxy hóa và kim loại tại thời điểm đầu có các biểu thức sau:

$$\varphi_{Ox}^{cb} = \varphi_0^{Ox} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ox}^m}{0} \approx +\infty$$

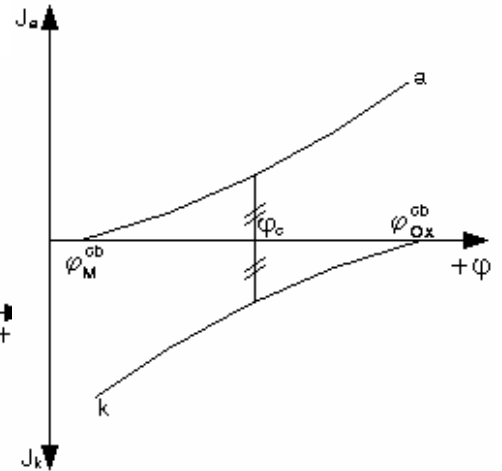
$$\varphi_M^{cb} = \varphi_0^M + \frac{RT}{2F} \ln 0 \approx -\infty$$



(A)



(B)



(C)

Hình 8.3. Giảm ăn mòn ứng với kim hãm catot (A) và kim hãm anốt (B) và sự kim hãm hỗn hợp (C).

Từ đây suy ra:

$$E = \varphi_{Ox}^{cb} - \varphi_M^{cb} = +\infty - (-\infty) = +\infty$$

$$\Rightarrow -\Delta G = +\infty$$

Đẳng thức không có ý nghĩa vật lý. Nhưng qua một thời gian nào đó (có thể rất ngắn) do kết quả của hai phản ứng oxy hóa và khử ở trên diễn ra trong dung dịch xuất hiện dạng khử Red và M2+ khi đó các thể cân bằng có một giá trị xác định.

Ta nói thêm về các chất oxy hóa O2 và H+. Để H+ được khử với một tốc độ thấy được, cần phải tạo bọt H2 có G atm.

Ở hệ này

Còn O2 thì hòa tan ở điều kiện bình thường nằm ở trạng thái cân bằng với oxy không khí ($a_{O_2} = K \cdot P_{O_2}$) và có vai trò xúc tác. Còn chu trình của $\varphi_{H^+}^{cb}$ và $\varphi_{O_2}^{cb}$ phụ thuộc pH của dung dịch, nó có thể biến đổi trong lớp điện cực. Khi pH tăng thì φ giảm (chuyển dịch về phía âm). Còn khi pH giảm thì ngược lại các thế này tăng. Sự di chuyển của các MZ+ từ bề mặt kim loại vào dung dịch cũng ảnh hưởng tới pH. Thường thì pH giảm khi M2+ thủy phân hay do hòa tan ra của các hợp chất ít tan.

Những nguyên nhân làm ổn định pH có tác dụng lên thế cân bằng của kim loại và chất oxy hóa. Điều này có liên quan đến sự ăn mòn trong thể tích kín, hay có sự thay đổi thể tích của dung dịch. Khi chất lỏng chuyển động nhanh sự ổn định của các thể cân bằng bị khó khăn do sự loại trừ liên tục sản phẩm ăn mòn từ lớp sát bề mặt điện cực. Nhưng nếu lớp dung dịch sát điện cực có độ dày đủ nhỏ và không tham gia vào sự chuyển động của dung dịch thì thế điện cực vẫn được ổn định.

Sự khử catot của chất oxy hóa (ví dụ O2) thường diễn ra ở dòng giới hạn. Trong trường hợp này tốc độ ăn mòn được xác định bằng nồng độ chất oxy hóa và độ dày của lớp khuếch tán được quyết định bởi các điều kiện thủy động ở bề mặt kim loại. Như hình 6.1 phần trên đã trình bày giản đồ ăn mòn đối với trường hợp có dòng giới hạn.

Từ hình 6.1 ta thấy các thế ổn định có thể bị thay đổi, và tốc độ ăn mòn thay đổi cùng với sự thay đổi gradien nồng độ và igh.

Các đường cong K1, K2, K3 thu được khi tăng. Khi tốc độ khuếch tán đủ lớn chuyển thành kim hãm điện hóa (K4).

Những điều trình bày ở hình 6.1 có ý nghĩa khi chất oxy hóa là oxy. Ở đây tốc độ ăn mòn được xác định bằng tốc độ khuếch tán. Bản chất của kim loại, vị trí và độ lệch của đường cong phân cực anot có thể ảnh hưởng đến độ lớn (c nhưng không ảnh hưởng tới tốc độ của quá trình. Tốc độ quá trình chỉ được xác định bởi tốc độ khuếch tán.

Khi phân tích các đường cong 1, 3 và 4 trên hình 6.1 ta thấy rằng chất oxy hóa bị khử với tốc độ khuếch tán càng lớn sẽ làm chuyển dịch thế ổn định của kim loại về phía giá trị dương hơn.

Chất oxy hóa thường được gọi là chất khử phân cực.

Sự ăn mòn kim loại trong các dung dịch axit, khi đó kim loại bị oxy hóa bởi ion H+, các ion H+ làm cho thế anot lệch về phía dương hơn so với thế cân bằng.

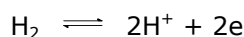
Sự hòa tan kim loại trong dung dịch axit cùng với sự thoát khí H2 được gọi là sự ăn mòn kim loại với sự khử phân cực của hydro.

III- GIẢN ĐỒ THẾ - pH (giản đồ Pourbaix)

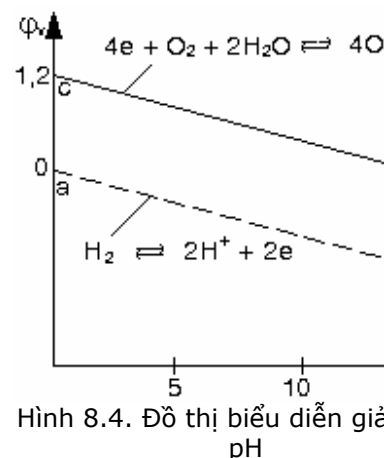
Trong lĩnh vực ăn mòn, việc xây dựng giản đồ mô tả mối quan hệ giữa thế và pH đối với kim loại bị ăn mòn trong dung dịch nước là một thành tựu quan trọng. Trên giản đồ này biểu diễn các đường mô tả cân bằng hóa học và điện hóa xuất hiện trong quá trình ăn mòn, chia giản đồ thành các khu vực kim loại không bị ăn mòn, khu kim loại bị ăn mòn và khu kim loại bị thụ động. Các giản đồ này được gọi là giản đồ Pourbaix, (M.Pourbaix là người đã đưa ra giản đồ đó 1945). Các giản đồ Pourbaix không cho biết về tốc độ ăn mòn, bởi vì chúng được lập ra là nhờ dựa trên các dữ kiện nhiệt động.

1. Giản đồ tính bền điện hoá của nước (hình 8.4)

Đường ab biểu diễn thế cân bằng của điện cực hydro ở p=1atm. Trên đường này có cân bằng.



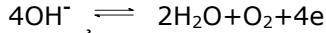
Nếu thế của điện cực nằm thấp hơn ab thì trên điện cực đó xuất hiện phản ứng khử hydro ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$). Điều này có nghĩa là nước không bền, bị phân hủy cho H2 bay lên. Ở các thế



Hình 8.4. Đồ thị biểu diễn giản đồ của các điện cực hydro và

cao hơn ab phải có phản ứng oxy hóa hydro ($2H^+ + 2e^-$) tức là một thành phần của nước là H^+ được hình thành. Vậy ở thế dương hơn đường ab nước ở trạng thái bền vững.

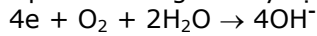
Đường cd mô tả các thế cân bằng của oxy:



Ở thế cao hơn đường cd có phản ứng oxy hóa ion OH^-



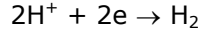
Ở các thế thấp hơn đường cd oxy bị khử thành OH^-



Ở đây cũng tạo thành một thành phần của nước: OH^- . Bởi vậy vùng giữa ab và cd là miền bền vững của nước dưới áp suất không khí.

Vậy, một hệ oxy hóa - khử nào đó có thế âm hơn thế của hydro sẽ bị chuyển từ dạng khử sang dạng oxy hóa, còn H^+ chuyển thành H_2 .

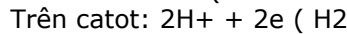
Dạng khử (Dạng oxy hóa + 2e)



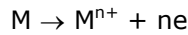
Như vậy ta có nguyên tố ganvani mà hệ oxy hóa khử là cực âm (anot):



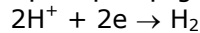
Phản ứng xảy ra trên các điện cực như sau:



Các kim loại có thế âm hơn thế điện cực của hydro khi tác dụng với nước bị chuyển thành các ion:



Đồng thời H^+ bị phóng điện một lượng tương ứng:

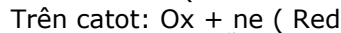
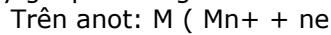


Đây chính là bản chất của sự ăn mòn điện hóa trong các dung dịch nước.

Vậy điều kiện để kim loại bị ăn mòn điện hóa kèm theo giải phóng H_2 ở 250C là:

$$\varphi_{M^{n+}/M} < \varphi_{H_2} = -0,059 pH$$

Khi pH dung dịch giảm, thế điện cực H_2 sẽ dương hơn, khả năng ăn mòn điện hóa sẽ tăng và ngược lại. Nếu thế của kim loại nằm trong miền bền vững của H_2O thì H^+ không bị phóng điện. Nhưng trong dung dịch nước có thể chứa các hệ oxy hóa khử khác có thế dương hơn thế của kim loại. Bây giờ phản ứng ăn mòn điện hóa xảy ra như sau:



Điều kiện để phản ứng tự diễn biến là:

$$\varphi_{M^{n+}/M} < \varphi_{OX/Red}$$

Thông thường trong nước có oxy, nên nó đóng vai trò chất oxy hóa, thế cân bằng của phản ứng khử oxy:

$$\varphi_{O_2} = 1,23 - 0,059 pH$$

Như vậy, các kim loại có thế nằm trong miền bền vững của nước, nhưng thế lại âm hơn thì các kim loại này bị ăn mòn điện hóa kèm theo sự khử oxy hòa tan.

Điều kiện kim loại bị ăn mòn điện hóa kèm theo sự khử oxy là:

$$\varphi_{M^{n+}/M} < \varphi_{O_2} = 1,23 - 0,059 pH$$

(đây là sự ăn mòn có sự khử cực của oxy)

Có rất nhiều kim loại có thế âm hơn nên chúng đều bị ăn mòn. Chỉ có một số kim loại quý là có thế dương hơn O_2 như Au, Pt, Ag, Pd, Rh, chúng không bị ăn mòn trong nước với sự có mặt của oxy hòa tan.

2. Giản đồ Pourbaix của sắt.

Bây giờ ta nghiên cứu chi tiết hơn giản đồ Pourbaix của sắt (giản đồ thế - pH) trên hình 8.5.

Mỗi đường trên giản đồ mô tả một điều kiện cân bằng nào đó.

Đường ab, cd biểu diễn thế cân bằng đối với điện cực hydro và điện cực oxy như đã trình bày ở giản đồ hình 8.4.

Đường nằm ngang mô tả cân bằng phản ứng có điện tử tham gia. Đường thẳng đứng mô tả cân bằng phản ứng có H^+ hay OH^- tham gia.

Đường nghiêng mô tả cân bằng phản ứng có ion H^+ hay OH^- tham gia cùng với các điện tử nữa.

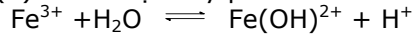
Trên hình 8.5:

- Đường nằm ngang (1) chỉ thế đối với cân bằng:



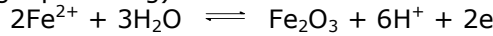
Nồng độ Fe²⁺ càng thấp, thế càng âm.

- Đường thẳng đứng (2) mô tả sự thủy phân Fe³⁺

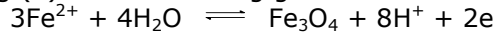


Nồng độ Fe³⁺ càng cao, đường càng lệch về phía pH thấp.

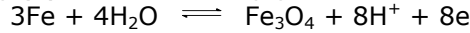
Đường nghiêng (3) mô tả cân bằng giữa Fe²⁺ trong dung dịch với oxyt Fe³⁺ rắn (có cả H⁺ lẫn điện tử tham gia phản ứng).



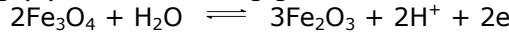
- Đường nghiêng (4) mô tả cân bằng giữa ion Fe²⁺ trong dung dịch và Fe₃O₄ rắn:



- Đường nghiêng (5) mô tả cân bằng giữa Fe và Fe₃O₄



- Đường nghiêng (6) mô tả cân bằng giữa Fe₃O₄ và Fe₂O₃:



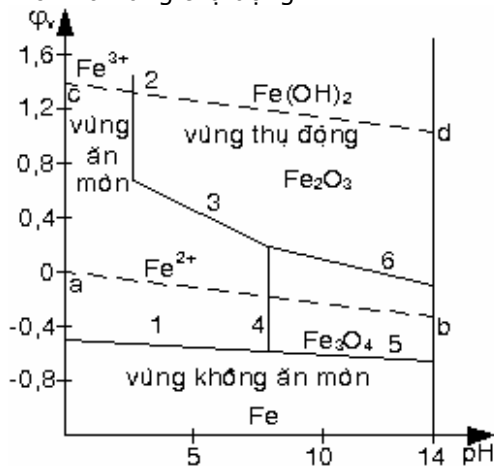
Từ giản đồ này ta thấy, ở các thế âm hơn đường 1, nồng độ Fe²⁺ giảm do Fe²⁺ phóng điện để thành Fe kim loại. Vì vậy ở miền dưới đường 1 sắt không bị ăn mòn điện hóa.

Ở các thế nằm trên đường 1:

Fe (Fe²⁺ + 2e : Vùng ăn mòn.

Ở các miền thế nằm trên các đường nghiêng 3, 4, 5 sản phẩm rắn của sự ăn mòn tạo thành một màng rắn trên bề mặt kim loại làm quá trình ăn mòn Fe (Fe²⁺ + 2e bị cản trở. Sắt trở nên thụ động, miền này được gọi là vùng thụ động.

Bởi vậy trên giản đồ Pourbaix ta có thể thấy ba vùng rõ rệt: vùng không ăn mòn, vùng ăn mòn và vùng thụ động.



Hình 8.5. Giản đồ Pourbaix của hệ Fe - H₂O ở 250 C.

Các giản đồ Pourbaix được sử dụng vào mục đích dự đoán ăn mòn. Nếu hệ là kim loại - nước thì từ giản đồ có thể biết được các phản ứng ăn mòn, song không thể biết rõ tốc độ của các phản ứng đó, đồng thời cũng không cho biết khả năng bảo vệ của các hydroxyt hoặc oxyt được tạo thành trong các vùng thụ động. Giản đồ cũng không cho biết về tác dụng tạo phức của các cấu tử như NH₃, CN⁻ và Cl⁻ trong cả ba vùng đặc trưng của giản đồ.

IV- TỐC ĐỘ ĂN MÒN ĐIỆN HÓA.

Phương pháp điện hóa xác định tốc độ ăn mòn (phương pháp galvanostatic và phương pháp potentiostatic).

Phản ứng ăn mòn điện hóa thường là phản ứng dị thể, nó diễn ra trên bề mặt kim loại tiếp xúc với chất điện giải. Tốc độ ăn mòn có thể biểu thị bằng nhiều đơn vị khác nhau.

1. Tốc độ ăn mòn.

Tốc độ ăn mòn là lượng mol nguyên tử kim loại bị oxy hóa trên một đơn vị diện tích bề mặt, trong một đơn vị thời gian.

Bề mặt kim loại được biểu thị là W0 luôn nhỏ hơn bề mặt thật W của nó. Sở dĩ như vậy là vì bề mặt kim loại có tính không đồng nhất.

$$W = f \cdot W_0$$

f: Hệ số phản ảnh mức độ gồ ghề của bề mặt kim loại.

Đối với bề mặt phẳng lý tưởng thì f = 1, còn đối với các trường hợp khác f > 1. Tuy nhiên trong thực tế người ta thường dùng giá trị W0 nên tốc độ ăn mòn tính được với mức độ thiếu chính xác nào đó.

Nếu khối lượng kim loại trước khi bị ăn mòn là g0, sau một thời gian bị ăn mòn t khối lượng của nó là g thì tốc độ ăn mòn v sẽ được biểu thị bằng biểu thức sau:

$$v = \frac{g_0 - g}{W_0 \cdot t}$$

Trường hợp trên với giả thiết sản phẩm ăn mòn bị loại khỏi bề mặt kim loại, g_0 và g đều là khối lượng kim loại nguyên chất.

Nếu khối lượng sản phẩm ăn mòn chưa bị loại khỏi bề mặt kim loại thì $g_0 < g$ và biểu thức tính tốc độ ăn mòn sẽ là:

$$v' = \frac{g - g_0}{W_0 \cdot t}$$

Nếu như sản phẩm ăn mòn được biết một cách chính xác thì v' cũng đặc trưng cho tốc độ thực hiện của quá trình. Trị số của v phụ thuộc vào việc chọn đơn vị của g , W và t .

Thường thì (g tính bằng gam, W_0 là m^2 , t là giờ. Khi đó v_1 có thứ nguyên $[g/m^2.h]$. Đôi khi (g được tính bằng mg, W_0 là dm^2 , t là ngày. Khi đó tốc độ v_2 có thứ nguyên là $[mg/dm^2.ngày]$)

Giữa v_1 và v_2 có mối quan hệ như sau:

$$v_2 = \frac{24.1000}{100} v_1 = 240 v_1$$

Hay
$$v_1 = \frac{1}{240} v_2$$

Trường hợp tốc độ ăn mòn nhỏ có thể tính v_3 bằng đơn vị $[g/m^2.năm]$.

Một năm có: $365.24 = 8760h$

$$\Rightarrow v_3 = 8760 v_1 = \frac{8760}{240} v_2 = 36,5 v_2$$

$$v_2 = \frac{1}{36,5} v_3 = 0,027 v_3$$

(g có thể biểu thị bằng mol nguyên tử W_0 , t được biểu thị bằng đơn vị thuận tiện nhất. Ví dụ với v_1 :

$$v_{molngtử} = \hat{G} \text{ mol nguyên tử / đơn vị bề mặt. thời gian}$$

A là khối lượng nguyên tử kim loại.

Đối với kim loại nguyên chất hoặc hợp kim có chứa chất phụ gia thì việc tính v theo mol nguyên tử không khó khăn. Nhưng nếu chất phụ gia đáng kể thì phải giả thiết tốc độ ăn mòn của các kim loại tỷ lệ như trong hợp kim.

Gọi (g là độ giảm khối lượng hợp kim gồm 2 thành phần. $a\%$ là thành phần thứ nhất thì thành phần thứ hai sẽ là $b = (100 - a)$). Khi đó độ giảm khối lượng của mỗi thành phần sẽ là:

\hat{c} và \hat{G}

Biểu thị các giá trị này theo mol nguyên tử A_1 và A_2 và sau khi lấy tổng số ta được:

$$v_{molngtử} = \frac{a \cdot \Delta g}{100 \cdot A_1} + \frac{(100 - a) \cdot \Delta g}{100 \cdot A_2}$$

\hat{c} mol nguyên tử

Nếu nhân \hat{G} với số Avogadro sẽ thu được số nguyên tử kim loại bị oxy hóa trong đơn vị thời gian t và trên đơn vị bề mặt W_0 .

2. Có thể biểu thị tốc độ ăn mòn kim loại bằng độ dày lớp kim loại bị ăn mòn liên tục trong một năm.

Nếu biết rõ tốc độ ăn mòn \hat{G} thì liên tục trong một năm trên $1cm^2$ bề mặt lượng kim loại ăn mòn là:

$$\Delta g = \frac{365}{100.100} v_2 \left[\frac{g}{cm.năm} \right]$$

Thể tích kim loại bị ăn mòn liên tục trong một năm trên cm^2 bề mặt sẽ bằng: \hat{G} (là khối lượng riêng của kim loại).

Nếu ăn mòn đều trên bề mặt thì độ sâu vết ăn mòn (độ dày lớp kim loại bị ăn mòn) là:

$$\sigma = \frac{365}{\rho} v_2 \left[\frac{cm}{năm} \right]$$

3. Phương pháp tích xác định tốc độ ăn mòn.

Ngoài phương pháp dùng khối lượng để biểu thị tốc độ ăn mòn, đôi khi người ta còn dùng phương pháp thể tích. Phương pháp này chỉ có thể sử dụng được trong trường hợp quá trình ăn mòn có kèm theo sự thoát khí hay tiêu thụ khí. Trường hợp ăn mòn trong axit thì có khí H_2

thoát ra, còn trường hợp ăn mòn khí quyển oxy thì khí được tiêu dùng V thể tích H₂ thoát ra và V thể tích O₂ tiêu dùng tỷ lệ với lượng kim loại bị oxy hóa.

Khi tiêu dùng một mol O₂ thì có 4 đương lượng gam kim loại bị oxy hóa, vì thế (g sẽ là:

$$\Delta g = \frac{4V}{V_{mol}} \cdot \frac{A}{Z}$$

V: Thể tích O₂ được tiêu dùng.

V_{mol}: Thể tích mol O₂ trong điều kiện thí nghiệm.

A: Khối lượng nguyên tử.

Z: Hóa trị kim loại trong sản phẩm ăn mòn.

Còn khi ăn mòn trong axit với sự thoát khí H₂ thì cứ 1 mol H₂ thoát ra có 2 đương lượng kim loại bị oxy hóa:

$$\Delta g = \frac{2V}{V_{mol}} \cdot \frac{A}{Z}$$

Sự đo thể tích kém chính xác hơn cân khối lượng nên phương pháp thể tích ít được dùng.

Tốc độ tìm được bằng phương pháp khối lượng chỉ là tốc độ trung bình trong thời gian t.

4. Tốc độ ăn mòn có thể biểu thị bằng mật độ dòng anot ia.

Sử dụng định luật Faraday ta thấy mật độ dòng anot ia sẽ là:

$$\frac{i_a}{F} \left[\frac{d g}{cm^2 \cdot s} \right] \text{ hay } \frac{i_a \cdot A}{ZF} \left[\frac{g}{cm^2 \cdot s} \right]$$

Từ đó suy ra tốc độ ăn mòn kim loại v

$$v = K \cdot i_a \cdot \frac{A}{ZF}$$

$$i_a = \frac{v}{A \cdot K} \cdot ZF$$

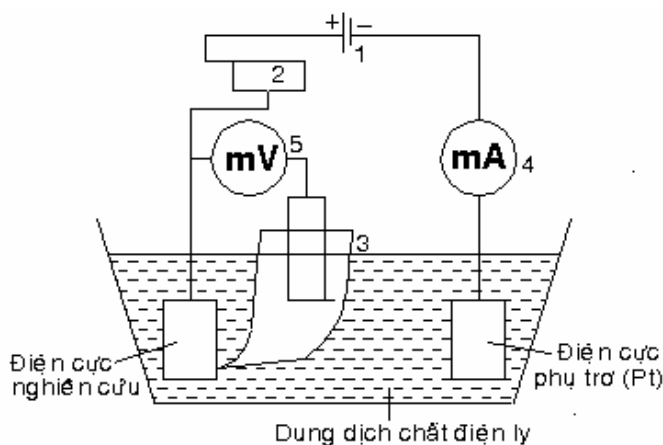
K là hằng số liên quan đến việc sử dụng đơn vị t và W₀.

Nếu t tính bằng giây, W₀ tính bằng cm² thì K = 1. Ngoài các phương pháp trên còn dùng phương pháp potentiostatic và galvanostatic để xác định tốc độ ăn mòn điện hóa.

5. Phương pháp điện hóa galvanostatic xác định tốc độ ăn mòn.

Bằng phương pháp đơn giản sau đây người ta đã xây dựng được đường cong phân cực. Từ đó có thể thu được mật độ dòng ăn mòn i_{corr}, đó chính là tốc độ ăn mòn kim loại.

Sơ đồ đơn giản để xây dựng đường cong phân cực catot cũng như anot, trình bày trên hình 8.6.



Hình 8.6. Sơ đồ nguyên tắc galvanostatic để xây dựng đường cong phân cực.

1. Nguồn điện một chiều ac quy, hay chỉnh lưu;
2. Điện trở có điều chỉnh; 3. Điện cực so sánh;
4. Mili ampe kế; 5. Mili vôn kế.

Nhờ sự thay đổi điện trở, dòng điện trong mạch thay đổi từng bước nhảy và cứ sau vài phút người ta đo được thế điện cực ổn định ứng với mỗi giá trị của dòng.

Những kết quả thu được sẽ được biểu thị trên đồ thị $E = f(I)$ hoặc $E = f(\log i)$. Đồ thị thu được là đường cong phân cực. Nếu điện cực nghiên cứu được nối với cực dương của nguồn điện ngoài ta thu được đường cong anot. Ngược lại nếu nối điện cực nghiên cứu với cực âm của nguồn điện ngoài ta được đường cong phân cực catot.

Trong giới hạn nào đó của đường cong phân cực $E_A = f(\log i_A)$ hay $E_K = f(\log i_K)$ có tính tuyến tính. Sau khi kéo dài (ngoại suy) các đoạn thẳng về phía các mật độ dòng nhỏ dần ta thu được giao điểm C.

Tọa độ của giao điểm C xác định thế và dòng ăn mòn đối với điện cực nghiên cứu trong môi trường chất điện giải đã chọn (hình 8.7).

Hình 8.7. Đường cong phân cực galvanostatic

A: Đường cong phân cực anot,

K: Đường cong phân cực catot,

Mật độ dòng i_{corr} chính là tốc độ ăn mòn kim loại.

Ngoài phương pháp galvanostatic đơn giản trình bày ở trên, hiện đại hơn người ta sử dụng một cách phổ biến phương pháp potentiostatic, hay galvanostatic, có sử dụng máy potentiostat được điều khiển bằng computer để đo tốc độ ăn mòn kim loại và nghiên cứu ăn mòn điện hóa học.

6. Biểu thức về dòng ăn mòn (tốc độ ăn mòn)

Trong pin ăn mòn độ giảm khối lượng do ăn mòn K tỷ lệ thuận với cường độ dòng điện lưu thông I và thời gian t.

$$K = k.I.t$$

k: Là hằng số tỷ lệ

M: Khối lượng nguyên tử kim loại.

F: Hằng số Faraday ($F = 96500$ culong)

Z: Hóa trị ion kim loại.

Cường độ dòng điện là thước đo ăn mòn điện hóa. Cường độ dòng ăn mòn càng lớn, ăn mòn điện hóa đối với một kim loại đã cho càng lớn.

Để đơn giản ta giả thiết trong pin ăn mòn sự thay đổi thế anot hay catot theo dòng I có tính tuyến tính. Trong trường hợp đó ta thu được giản đồ ở hình 8.8.

Độ giảm khối lượng ăn mòn của một số kim loại khi hòa tan anot bằng một dòng điện có cường độ 1A trong một năm được tính bằng bảng dưới đây:

Kim loại	Đương lượng điện hóa (M/Z)	Độ giảm khối lượng ăn mòn (Kg/năm)
Fe	55,85:2	9,1
Cu	63,57:2	10,4
Pb	207,2:2	33,8
Zn	65,38:2	10,7
Al	26,98:2	2,9

Sự chuyển dịch thế điện cực do phân cực trong trường hợp này sẽ là:

$$\text{Đối với anot: } \xi \quad (8.1)$$

$$\text{Đối với catot: } \xi \quad (8.2)$$

ξ là thế anot và catot tương ứng với cường độ dòng ăn mòn I.

ξ là thế ổn định anot và catot.

P_A và P_K là độ lớn phân cực anot và catot.

Tại điểm cắt nhau giữa hai đường thẳng, I sẽ là $I_{corr,max}$, thế anot bằng thế catot:

$$E_A + P_A \cdot I_{CORR,max} = E_K - P_K \cdot I_{CORR,max}$$

$$I_{CORR.max} = \frac{E_K - E_A}{P_K + P_A} \quad (8.3)$$

Nếu gọi R là điện trở thuần của toàn mạch pin thì:

$$R = R_{trong} + R_{ngoài} \quad (8.4)$$

Phù hợp với định luật Ohm, cường độ dòng ăn mòn sẽ là:

$$I = \frac{E'_K - E'_A}{R_{Trong} + R_{Ngoài}} = \frac{E'_K - E'_A}{R} \quad (8.5)$$

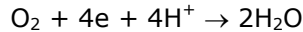
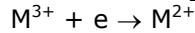
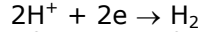
Thay giá trị I ở 8.5 vào 8.1 và 8.2 ta được:

$$I = \frac{E_K - E_A}{P_K + P_A + R} = \frac{E}{R + P} \quad (8.6)$$

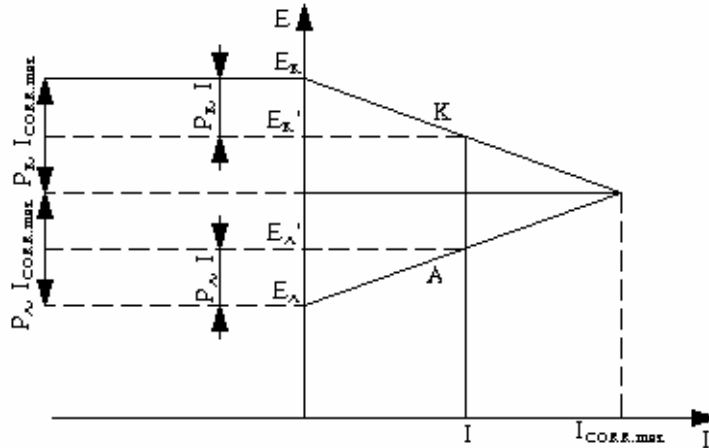
Biểu thức 8.6 là biểu thức cơ bản biểu diễn tốc độ quá trình ăn mòn điện hóa. Có thể nói tốc độ dòng ăn mòn tỷ lệ thuận với hiệu thế cân bằng của các điện cực và tỷ lệ nghịch với độ lớn phân cực điện cực và điện trở chung của pin ăn mòn.

V- THỂ HỖN HỢP, GIẢN ĐỒ DÒNG - THỂ.

Những vùng trên bề mặt kim loại bị ăn mòn diễn ra sự oxy hóa kim loại đóng vai trò là anot. Ngược lại những vùng trên đó diễn ra quá trình khử đóng vai trò catot. Tùy thuộc thành phần môi trường các phản ứng catot có thể là:



Sự chuyển electron từ vùng anot sang vùng catot làm dịch chuyển thế anot về phía dương hơn. Ngược lại do tiếp nhận electron chuyển đến nên thế catot dịch chuyển về phía âm hơn.



Hình 8.8. Giản đồ đơn giản thế - dòng của pin ăn mòn

A, K là đường cong phân cực anot, catot.

Trạng thái trên là trạng thái nguyên tố ganvani bị phân cực, trong đó sự dịch chuyển thế điện cực khỏi trạng thái cân bằng, nguyên tố hoạt động như một nguồn điện năng.

Ta sẽ phân tích định lượng hoạt động pin ăn mòn tạo thành giữa hai kim loại (hình 8.8).

Nếu bỏ qua điện trở trong pin ăn mòn, tại giá trị cực đại của dòng ăn mòn $I_{corr.max}$, thế của anot và thế của catot bằng nhau. Độ lớn $E_K - E_{corr}$ là độ phân cực catot. Còn $E_{corr} - E_A$ là độ phân cực anot. Giản đồ trên được gọi là giản đồ thế - dòng (giản đồ ăn mòn) hay giản đồ Edvan.

Dòng điện lưu thông khi nối mạch pin ăn mòn được gọi là dòng ăn mòn (I_{corr}). Còn thế ứng với dòng ăn mòn (có giá trị gần như nhau đối với hai điện cực) được gọi là thế ăn mòn (E_{corr}) hoặc là thế hỗn hợp.

Điểm cắt nhau của hai đường cong phân cực anot và catot ứng với dòng ăn mòn cực đại $I_{corr.max}$. Dòng này lưu thông trong pin ăn mòn, với giả thiết điện trở thực của toàn mạch bằng không ($R = 0$). Trong thực tế R chỉ gần đến không, nên dòng ăn mòn có giá trị nhỏ hơn $I_{corr.max}$ một ít.

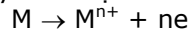
VI- ĂN MÒN ĐIỆN HÓA LOCALE (Ăn mòn điểm hay ăn mòn cục bộ)

1. Sự hình thành các vi pin ăn mòn và hoạt động của chúng.

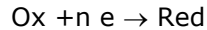
Do cấu trúc bề mặt kim loại không đồng nhất nên xuất hiện trên đó các vi pin ăn mòn. Quá trình ăn mòn kim loại trong các dung dịch chất điện ly đều do các vi pin ăn mòn gây nên.

Trên bề mặt kim loại có thể có chỗ trống, không có các nguyên tử kim loại, các vết nứt, trong mạng tinh thể có lẫn chất lạ... điều đó dẫn đến cấu trúc bề mặt không đồng nhất. Do bề mặt không đồng nhất nên trên các vùng khác nhau của bề mặt sẽ có các giá trị thế điện cực khác nhau. Vì thế cần phải coi bề mặt bị ăn mòn như một hệ thống nhiều điện cực, nghĩa là một hệ thống các vùng có các trị số thế điện cực khác nhau.

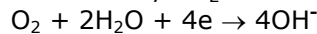
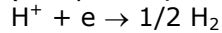
Phản ứng ăn mòn sẽ xảy ra trên các khu có thế âm hơn. Còn ở những khu có thế dương hơn (quá thế cao hơn) thì ưu tiên xảy ra các phản ứng khử các chất oxy hóa. Ở các khu có thế điện cực âm hơn gọi là khu anot, ở đây kim loại ăn mòn:



Ion M^{n+} chuyển vào dung dịch, điện tử chuyển sang khu catot, khu catot là nơi có thế điện cực dương hơn. Ở đây điện tử sẽ kết hợp với một dạng oxy hóa nào đó để biến thành dạng khử:



Phản ứng catot quan trọng nhất là phản ứng phóng điện của ion H_3O^+ (khử phân cực hydro) và các phản ứng khử oxy (khử phân cực oxy):

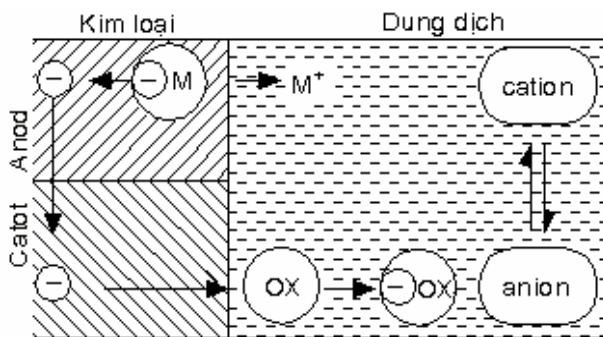


Trong dung dịch chất điện ly có sự chuyển ion: Các anion chuyển tới khu anot, các cation tới khu vực catot. Sơ đồ quá trình ăn mòn được biểu diễn trên hình 8.9.

Trong quá trình ăn mòn, thành phần của chất điện phân ở cả hai vùng anot và catot đều bị biến đổi.

- Khu anot tập trung các ion kim loại.

- Khu catot pH dung dịch tăng do H_3O^+ phóng điện, hoặc việc tạo thành OH^- do sự khử phân cực oxy.



Hình 8.9. Sơ đồ nguyên tắc hoạt động vi pin ăn mòn.

Do sự thay đổi này dẫn đến sản phẩm không tan của các quá trình anot và catot có thể kết tủa lên các khu này.

Ví dụ cặp pin ăn mòn Zn (anot) - Cu(catot) đặt trong dung dịch NaCl, Zn^{2+} sẽ chuyển vào vùng có pH cao để tạo ra $Zn(OH)_2$ khó tan.

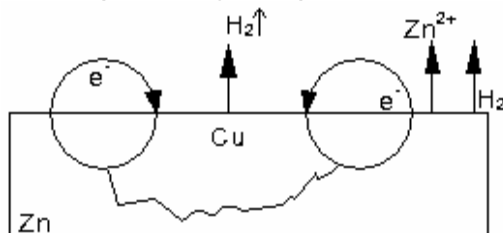
Việc tạo thành kết tủa không xảy ra ở khu anot bị ăn mòn. Nếu anot nằm sát catot thì kết tủa trực tiếp tạo thành màng hydroxyt trên bề mặt kim loại.

2. Ăn mòn điện hóa cục bộ do kim loại bị nhiễm.

Ngoài nguyên nhân do cấu trúc bề mặt kim loại không đồng nhất còn có nguyên nhân kim loại có lẫn một số kim loại tạp chất cũng có thể gây ra ăn mòn cục bộ. Người ta gọi kim loại bị nhiễm tạp chất là kim loại nhiễm, là trường hợp rất phổ biến gây ăn mòn điện hóa trong thực tế.

Ta hãy khảo sát sự ăn mòn Zn có lẫn Cu trong axit H_2SO_4 loãng:

Vì (Cu dương hơn (Zn nên Cu và Zn tạo với nhau nguyên tố ganvani (hình 8.10).



Hình 8.10. Nguyên tố ăn mòn điện hóa.

Sự ăn mòn này giống như sự hoạt động của một pin điện có hai điện cực bằng hai kim loại khác nhau được nhúng trong dung dịch điện ly. Sự ăn mòn này bao giờ cũng xuất hiện dòng điện ăn mòn do sự chuyển dời electron từ kim loại này (Zn) sang kim loại kia (Cu), trong khi đó chiều chuyển động của dòng trong dung dịch là ngược lại.

Vì có sự chuyển dịch electron tới Cu nên (Zn chuyển dịch về phía dương hơn (anot) ứng với sự hòa tan thêm của Zn, đồng thời ứng với sự kìm hãm

H_2 giải phóng trên Zn. Cu nhận electron làm cho (Cu dịch về phía âm hơn (catot), tạo thuận lợi cho sự giải phóng H_2 trên Cu.

Sự ăn mòn này được mô tả bằng giản đồ sau:

Hình 8.1 mô tả đường cong phân cực của quá trình ăn mòn Zn có lẫn Cu.

Đường 1 đặc trưng cho sự hòa tan của Zn (kim loại nền).

Đường 2 ứng với sự khử H^+ trên kim loại nền.

Đường 3 mô tả sự giải phóng H_2 trên kim loại tạp chất (Cu) vì quá thế hydro trên Cu thấp hơn Zn nên đường 3 phân bố thấp hơn.

Như vậy tốc độ ăn mòn phụ thuộc vào quá trình hòa tan anot kim loại và vào quá trình giải phóng H₂ trên kim loại tạp chất ($i_{gic} > G$)

Đối với kim loại nhiễm bẩn các phản ứng điện hóa ứng với đường 1 và 3 xảy ra tạo những vùng khác nhau trên bề mặt.

Dòng ăn mòn này trên thực tế thường nhỏ hơn dòng ăn mòn tính theo lý thuyết vì không thể bỏ qua được độ giảm thế trong dung dịch (IR).

VII- SỰ THỤ ĐỘNG HÓA KIM LOẠI.

Sự thụ động hóa kim loại là sự tạo ra trên bề mặt kim loại lớp oxyt, hydroxyt, muối khó tan... gây ra sự kìm hãm quá trình ăn mòn.

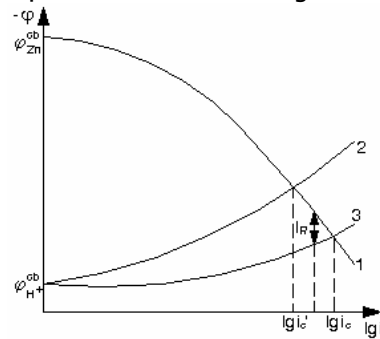
Sự chuyển kim loại từ trạng thái hoạt động (ăn mòn) sang trạng thái thụ động (trơ) được gọi là sự thụ động hóa kim loại. Sự chuyển kim loại từ trạng thái thụ động sang trạng thái hoạt động gọi là sự hoạt hóa kim loại hay sự khử thụ động kim loại.

Trạng thái thụ động là trạng thái kim loại bền vững cao đối với ăn mòn.

Có nhiều thuyết giải thích cơ chế thụ động hóa kim loại, trong đó có thuyết màng - hấp thụ là có cơ sở vững nhất. Thuyết này cho rằng nguyên nhân của sự thụ động hóa anot là sự tạo các lớp hấp phụ dày đặc, thường là các lớp oxyt và hydroxyt trên bề mặt kim loại.

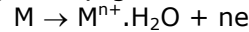
Cơ chế trạng thái thụ động hóa kim loại không hoàn toàn giống nhau, vì nó phụ thuộc vào bản chất kim loại, môi trường ăn mòn.

Người ta thường dùng phương pháp potentiostatic (thế tĩnh) để nghiên cứu cơ chế thụ động hóa kim loại. Trên hình 8.4 biểu diễn đường cong phân cực anot đối với trường hợp khi tốc độ ăn mòn nhỏ và dòng anot bên ngoài có thể bằng tốc độ anot chung.



Hình 8.1. Đường cong phân cực anot và catot của quá trình ăn mòn kẽm có nhiễm đồng trong dung dịch axit.

Đoạn (a ABC ứng với trạng thái hòa tan anot kim loại:



Tốc độ ăn mòn kim loại này bằng:

$$i = nFa_M e^{+\frac{\alpha F}{RT}(\phi - \psi_1)} \quad (a_M = 1)$$

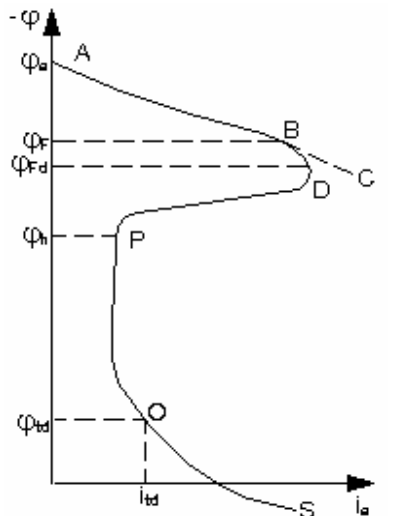
$$\text{Hay: } \phi = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i$$

Điểm B tương ứng với thế (F , sự kìm hãm quá trình anot được xác định không những bằng sự phân cực nồng độ, bằng quá thế của phản ứng ăn mòn kim loại, mà còn bằng phản ứng tạo màng oxyt hấp phụ.

Từ điểm này trở đi tốc độ tạo màng oxyt hấp phụ càng ngày càng lớn lên, còn tốc độ hòa tan kim loại càng ngày càng giảm đi nếu thế điện cực càng chuyển về dương.

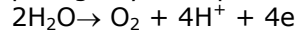
Tới điểm D tương ứng với (tđ tốc độ hòa tan kim loại hoàn toàn bằng tốc độ tạo màng oxyt. Nếu tiếp tục phân cực anot, tốc độ tạo màng oxyt sẽ lớn hơn tốc độ hòa tan kim loại. Trên bề mặt kim loại sẽ xuất hiện một lớp oxyt hấp thụ bảo vệ kim loại, không cho kim loại hòa tan nữa. Ta được dòng giới hạn thụ động i_{td} .

Sự hình thành màng thụ động coi như hoàn thành ở điểm P ứng với thế (h (bề mặt điện cực được che phủ lớp oxyt dày đặc). Từ điểm P trở xuống tốc độ quá trình anot rất ít phụ thuộc vào thế.



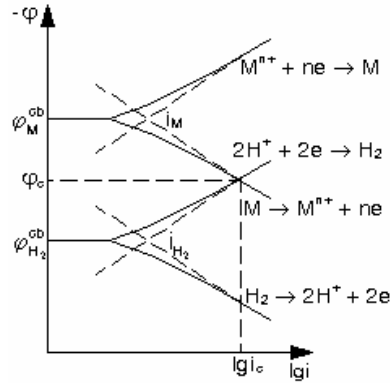
Hình 8.4. Đường cong phân cực potentiostatic.

Đến điểm O, dòng bắt đầu tăng do quá trình giải phóng oxy theo phản ứng:



Sau khi thế giải phóng oxy đạt được, đường cong phân cực anốt trên đoạn OS lại có dạng logarit (giống như (a ABC) do quá thế giải phóng O₂ ở mặt ngoài của màng quyết định.

Vùng này được gọi là khu chuyển dịch thụ động.



Hình 8.2. Giảm đồ ăn mòn kim loại với sự khử cực hydro.

VIII- QUÁ TRÌNH ĂN MÒN KIM LOẠI VỚI SỰ KHỬ CỰC CỦA ION H₃O⁺.

Sự ăn mòn kim loại với sự khử của cation H₃O⁺ để giải phóng khí H₂ được gọi là ăn mòn với sự khử phân cực hydro.

Trên hình 8.2 cho thấy tọa độ giao điểm của hai đường cong phân cực ứng với sự hòa tan kim loại (i_M) và ứng với sự giải phóng H₂ (I) là (c và i_{gi}).

Điều kiện nhiệt động để quá trình ăn mòn này xảy ra là:

$$\varphi_M^{cb} < \varphi_{H_2}^{cb}$$

Phương trình Nernst đối với thể cân bằng hydro là:

$$\varphi_{H_2}^{cb} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}$$

Dạng ăn mòn này trong đa số trường hợp xảy ra trong dung dịch điện ly tiếp xúc với khí quyển, trong đó áp suất riêng phần của H₂ bằng 5.10⁻⁷atm.

Cần lưu ý rằng phụ thuộc pH của dung dịch. Dựa vào phương trình Nernst ta tính được các giá trị ứng với pH khác nhau ở 250C:

P _{H₂} (atm)	pH		
	0	7	7
5.10 ⁻⁷	+0,186	-0,228	-0,641
1	0	-0,47	-0,828

Sự ăn mòn trong các điều kiện chỉ ra trên bảng này về mặt nhiệt động ít có khả năng xảy ra do các giá trị âm hơn của. Vì vậy để dạng ăn mòn này xảy ra thì môi trường phải có hoạt độ của H⁺ đủ cao, hoặc kim loại bị ăn mòn phải có đủ âm.

Khi ngâm kim loại vào một dung dịch axit thì trên bề mặt kim loại tiếp xúc với dung dịch axit xuất hiện hai hệ cân bằng:



Trong đó:

- là tốc độ phản ứng thuận (hòa tan kim loại),
- là tốc độ phản ứng nghịch (kết tủa kim loại),
- là tốc độ phản ứng thuận (ion hóa hydro),
- là tốc độ phản ứng nghịch (phóng điện của ion H⁺),
- sẽ là tốc độ chung của quá trình anot,
- là tốc độ chung của quá trình catot.

Thể ứng với trạng thái cân bằng của hai quá trình anot và catot gọi là thể ổn định (c, (c có giá trị càng lớn thì khả năng kim loại bị ăn mòn trong axit càng nhiều. Ta có thể tìm được φ_c :

Tốc độ hòa tan kim loại được biểu thị như sau:

$$\vec{i}_1 = K_1 \cdot e^{\frac{\alpha_1 n F \varphi}{RT}} \quad (8.7)$$

Tốc độ kết tủa kim loại:

$$\overset{\leftarrow}{i}_1 = K_2 [M^{n+}] \cdot e^{-\frac{\beta_1 n F \varphi}{RT}} \quad (8.8)$$

Kim loại hòa tan có nghĩa là tốc độ ion hóa kim loại lớn hơn tốc độ phóng điện của nó:

$$\vec{i}_1 > \overset{\leftarrow}{i}_1$$

Dòng ăn mòn i sẽ bằng: $i = \vec{i}_1 = \overset{\leftarrow}{i}_1$ (8.9)

Tốc độ phóng điện H⁺ từ dung dịch là:

$$\overset{\leftarrow}{i}_2 = K_4 [H^+] \cdot e^{-\frac{\beta_2 n F \varphi}{RT}} \quad (8.10)$$

Tốc độ ion hóa hydro:

$$\vec{i}_2 = K_3 \cdot e^{\frac{\alpha_2 n F \varphi}{RT}} \quad (8.11)$$

Trong đó K₁, K₂, K₃, K₄ là hằng số tốc độ các quá trình tương ứng.

(: Thể điện cực,

- (1, (1: Hệ số chuyển động học của phản ứng kim loại,
- (2, (2: Hệ số chuyển động học của phản ứng hydro.

Khi kim loại bị ăn mòn trong dung dịch axit có nghĩa là hydro sẽ giải phóng bay lên. Tức là

$$\vec{i}_2 < \overset{\leftarrow}{i}_2$$

Tốc độ phản ứng chung i₂ của hydro là:

$$i_2 = \overset{\leftarrow}{i}_2 - \vec{i}_2 \quad (8.12)$$

Ở thể ổn định có nghĩa là: $\vec{i}_1 = \overset{\leftarrow}{i}_1 = \vec{i}_2 = \overset{\leftarrow}{i}_2 = i$

Từ (8.9) và (8.4) ta có:

$$\vec{i}_1 - \overset{\leftarrow}{i}_1 = \overset{\leftarrow}{i}_2 - \vec{i}_2 \quad (8.13)$$

Hay $\underbrace{\vec{i}_1 + \vec{i}_2}_{\text{Tốc độ anot}} = \underbrace{\overset{\leftarrow}{i}_1 + \overset{\leftarrow}{i}_2}_{\text{Tốc độ catot}} \quad (8.14)$

Nếu biểu diễn (8.7), (8.8), (8.9) và (8.10) lên đồ thị ta sẽ tìm được giá trị thể ăn mòn kim loại (c (hình 8.2).

Thay các giá trị \vec{i}_1 từ (8.7), (8.8), (8.10), (8.11) vào (8.14) ta được:

$$K_1 \cdot e^{\frac{\alpha_1 n F \varphi_c}{RT}} + K_3 \cdot e^{\frac{\alpha_2 n F \varphi_c}{RT}} = K_2 [M^{n+}] \cdot e^{-\frac{\beta_1 n F \varphi_c}{RT}} + K_4 [H^+] \cdot e^{-\frac{\beta_2 n F \varphi_c}{RT}}$$

Vì đang xét quá trình hòa tan kim loại nên trong cân bằng: $\vec{i}_1 \gg \overset{\leftarrow}{i}_1$ thì

Và cân bằng lệch sang phải M (Mⁿ⁺ + ne

Ta có thể bỏ qua $\overset{\leftarrow}{i}_1$

Còn đối với cân bằng $\overset{\leftarrow}{i}_2 \gg \vec{i}_2$ ta có thể bỏ qua \vec{i}_2

Vậy ta có: $\vec{i}_1 = \overset{\leftarrow}{i}_2$

Lấy logarit hai vế ta được:

$$\varphi_c = \frac{RT}{(\alpha_1 n + \beta_2) F} \ln \frac{K_4}{K_1} + \frac{RT}{(\alpha_1 n + \beta_2) F} \ln [H^+]$$

Với \hat{c}

Vậy \hat{c}

Thể ổn định của quá trình ăn mòn kim loại trong dung dịch axit phụ thuộc vào pH dung dịch. Thể ổn định giảm khi pH tăng.

Từ đây tìm được i_c :

$$i_c = K_1 \cdot e^{\left[\frac{\alpha_1 n F}{RT} \cdot \frac{RT}{(\alpha_1 n + \beta_2) F} \ln \frac{K_4}{K_1} [H^+] \right]}$$

Hoặc \hat{c}

Lấy logarit ta được: \hat{c}

Như vậy tốc độ ăn mòn kim loại phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch, nó giảm khi pH tăng.

IX- QUÁ TRÌNH ĂN MÒN ĐIỆN HÓA KIM LOẠI DƯỚI ẢNH HƯỞNG CỦA HAI HAY NHIỀU CHẤT OXY HÓA THAM GIA VÀO QUÁ TRÌNH CATOT.

1. Ăn mòn của một kim loại dưới tác dụng của hai chất oxy hóa.

Ăn mòn kim loại trong các dung dịch nước tiếp xúc với không khí xem như đó là quá trình ăn mòn dưới tác dụng của hai chất oxy hóa H^+ và O_2 .

Xét về mặt nhiệt động trong các dung dịch axit, ảnh hưởng của O_2 không lớn hơn so với H^+ , nhưng trong dung dịch gần trung hòa và kiềm thì ảnh hưởng của O_2 trở nên mạnh hơn ảnh hưởng của H^+ . Vấn đề này tùy thuộc ở mức độ lớn vào pH của dung dịch.

Nếu chấp nhận dung dịch O_2 trong H_2O nằm cân bằng với O_2 không khí thì $p_{O_2} = 0,2 \text{ atm}$. Để H_2 thoát ra dưới dạng khí thì $p_{H_2} > 1 \text{ atm}$ và:

$$\varphi_{O_2}^{cb} = const - 0,059 pH \tag{8.15}$$

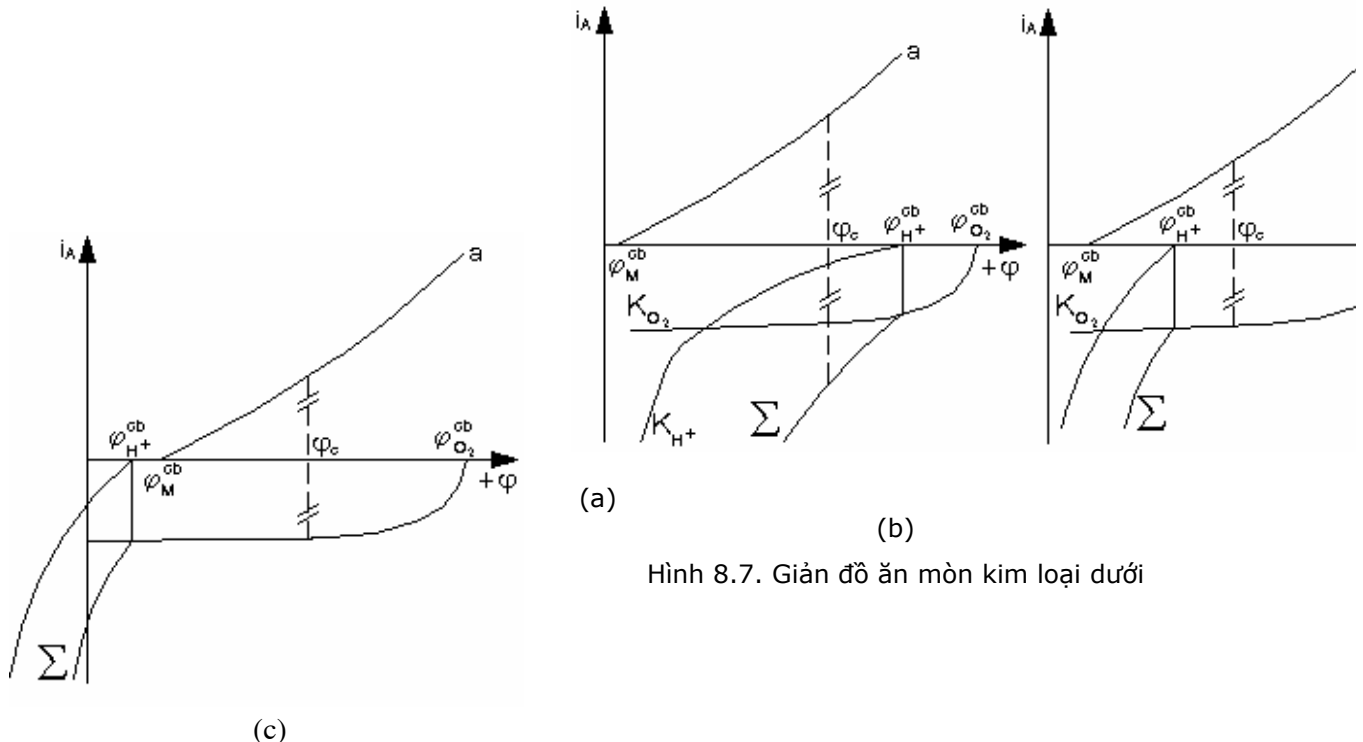
$$\varphi_{H^+}^{cb} = -0,059 pH \tag{8.16}$$

Ở đây độ lớn của const không phụ thuộc vào pH.

Lấy (8.5) trừ cho (8.6) ta được: G

Hình 8.7 trình bày sự ăn mòn của một kim loại nhất định do tác dụng của hai chất oxy hóa trong ba dung dịch có pH khác nhau.

Hình dạng của các đường cong phân cực anốt và catot được trình bày với giả thiết là trong cả ba dung dịch là như nhau. Đường cong tổng cộng (được xác định bằng cách lấy tổng số các giá trị của tung độ i_A , bởi vì các thể âm hơ sự khử hai chất oxy hóa đều có khả năng. Trong môi trường axit hơn (pH thấp) thì H^+ và O_2 là những chất oxy hóa đồng thời. Tốc độ ăn mòn do tác dụng của từng chất là khó xác định. Tác dụng đồng thời của hai chất oxy hóa sẽ làm tăng tốc độ ăn mòn.



Hình 8.7. Giảm độ ăn mòn kim loại dưới

Ảnh hưởng của hai chất oxy hóa trong dung dịch có pH khác nhau ($pH_a < pH_b < pH_c$)
 a: Đường cong phân cực anốt của kim loại bị ăn mòn
 K_{H^+}, K_{O_2} : Hằng số cân bằng của các phản ứng khử H^+ và O_2 .

Trong dung dịch axit yếu hơn (pH_b) cả hai chất oxy hóa có tác dụng trở nên yếu đi. Trong hệ này kim loại có thể chỉ bị oxy hóa bởi O_2 và (c đương hơU).

Trong các dung dịch axit yếu hơn nữa (pH_c) ion H^+ về mặt nhiệt động học không thể oxy hóa đối với kim loại đã được chọn, bởi vì: $\varphi_{H^+}^{cb} < \varphi_M^{cb}$

Trong các trường hợp vừa trình bày, cả ba giả thiết sự thay đổi pH không ảnh hưởng đến đường cong anốt.

Ta đã biết độ tan của khí giảm khi tăng nồng độ dung dịch. Nếu dung dịch muối và nước nguyên chất nằm cân bằng cùng với không khí thì trong cả hai trường hợp chất lỏng sẽ bão hòa với oxy nhưng nồng độ oxy phân tử trong hai chất lỏng sẽ khác nhau. Hằng số K trong phương trình Henry sẽ thay đổi tùy thuộc nồng độ và bản chất chất tan trong pha lỏng.

Đối với H_2O nguyên chất: \bar{G}

Đối với dung dịch nào đó: \bar{G}

Ở□ như nhau $K > K'$ và \bar{G}

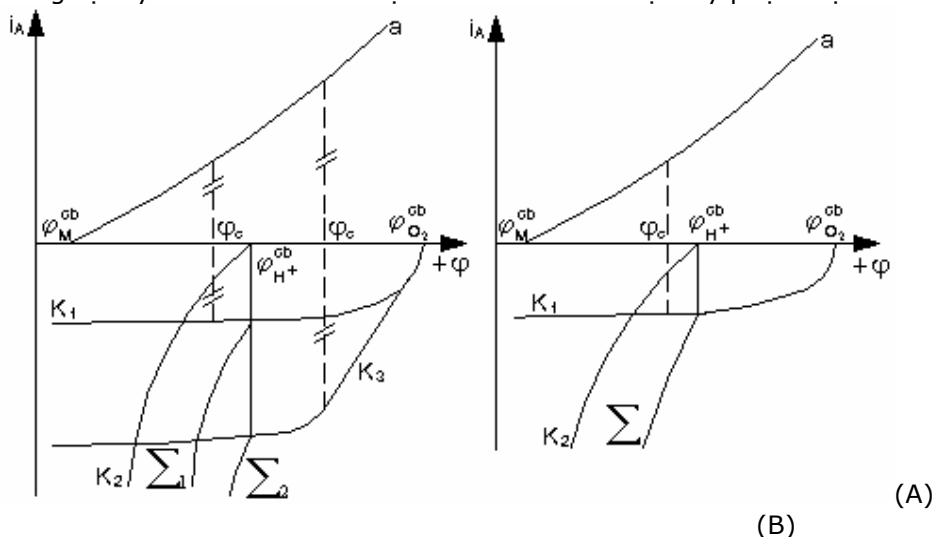
Trong các dung dịch axit mạnh độ tan của O_2 giảm đáng kể. Mặt khác nếu sự khử của H^+ diễn ra mạnh dẫn đến sự thoát H_2 sẽ cuốn theo một phần O_2 hòa tan. Vì thế trong dung dịch axit không quá loãng thì nồng độ O_2 hòa tan nhỏ và dòng giới hạn gây ra do khử O_2 cũng nhỏ.

Theo hình 8.5 ta thấy rằng ở nồng độ oxy cao đáng kể trong dung dịch (dòng giới hạn lớn) thì oxy là chất oxy hóa đối với kim loại đã chọn (I). Khi nồng độ oxy giảm thì đường cong catot của sự khử oxy K_1 có dòng giới hạn nhỏ và kim loại bị ăn mòn dưới tác dụng đồng thời của H^+ và O_2 (I). Nồng độ oxy hòa tan càng nhỏ, dòng giới hạn càng nhỏ, vai trò oxy hóa của H^+ tăng, của O_2 giảm. Khi đ□ dịch chuyển về phía dương.

Trên đây ta xét tốc độ ăn mòn của của một kim loại với sự tham gia của hai chất oxy hóa.

2. Ăn mòn hai kim loại không tiếp xúc nhau với sự tham gia của hai chất oxy hóa (hình 8.6).

Hình 8.6a cho thấy kim loại 1 bị oxy hóa nhưng sự tham gia H^+ yếu hơn O_2 . Kim loại 2 không bị oxy hóa bởi H^+ . Tốc độ ăn mòn của kim loại này phụ thuộc vào dòng giới hạn O_2 .



Hình 8.5. Ảnh hưởng của sự thay đổi pH và độ tan của O_2 tới quá trình ăn mòn kim loại

A: Dung dịch có pH cao

B: Dung dịch có pH thấp

a: Đường cong phân cực anốt

K_1 : Đường cong phân cực catot do sự khử của O_2 ở nồng độ oxy thấp

K_2 : Đường cong phân cực catot do sự khử H^+

K_3 : Đường cong phân cực catot do sự khử O_2 ở nồng độ cao

(1 và (2): Đường cong tổng cộng của sự khử H^+ và O_2

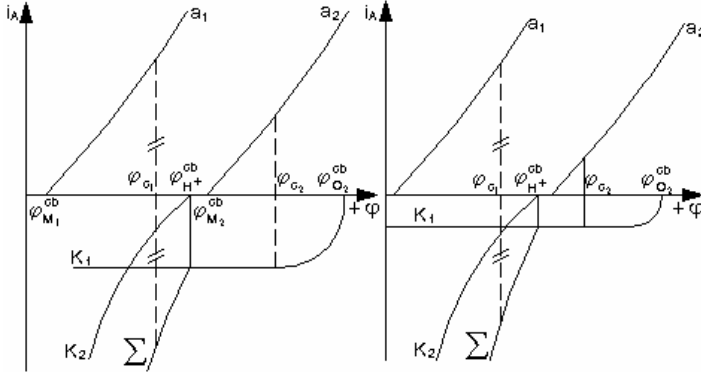
Hình 8.6b ứng với trường hợp nồng độ oxy nhỏ hơn, dòng giới hạn trong trường hợp này nhỏ.

Kim loại 1 bị oxy hóa dưới ảnh hưởng của hai chất oxy hóa, tuy nhiên sự tham gia của H⁺ lớn hơn.

Bằng cách phân tích tương tự, ta có thể phân tích sự oxy hóa kim loại không chỉ bằng hai, mà có thể một số lớn chất oxy hóa cùng tham gia.

3. Ăn mòn một kim loại dưới tác dụng của bốn chất oxy hóa.

Hình 8.8 trình bày giản đồ ăn mòn một kim loại dưới tác dụng của bốn chất oxy hóa.



Hình 8.6. Ảnh hưởng của nồng độ oxy

và thế cân bằng của hai kim loại lên tốc độ ăn mòn

Hình 8.6a nồng độ oxy lớn hơn 8.6b

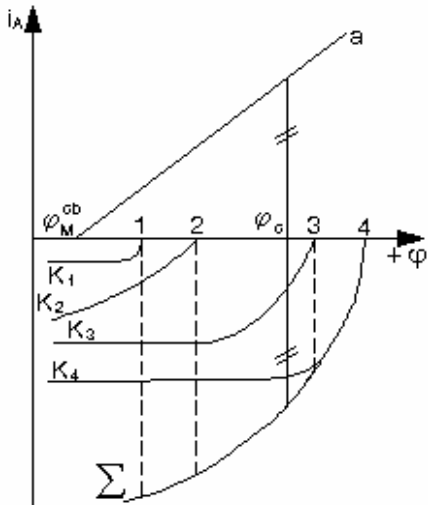
a1, a2 là các đường cong phân cực anot của sự oxy hóa kim loại

K1, K2 là các đường cong phân cực catot của sự khử H⁺ và O₂ (giả thiết quá thế của phản ứng catot trên hai kim loại là như nhau).

(là đường cong catot tổng cộng).

Từ hình 8.8 thấy kim loại chỉ bị ăn mòn dưới tác dụng của các chất oxy hóa (3) và (4). Chất oxy hóa (1) và (2) là quá yếu, chúng có thể cân bằng tương đối âm so với các chất oxy hóa (3) và (4).

Để cho kim loại bị oxy hóa bởi các chất oxy hóa (3) và (4) thì các chất oxy hóa này phải khử phân cực kim loại để sao cho (c là dương hơn thế cân bằng của các chất oxy hóa (1) và (2).



Hình 8.8. Giản đồ ăn mòn kim loại dưới tác dụng của bốn chất oxy hóa

a là đường cong phân cực anot của kim loại,

K1, K2, K3, K4 là các đường cong phân cực catot,

(là đường cong tổng cộng,

1, 2, 3, 4 ứng với thế cân bằng của các chất oxy hóa.

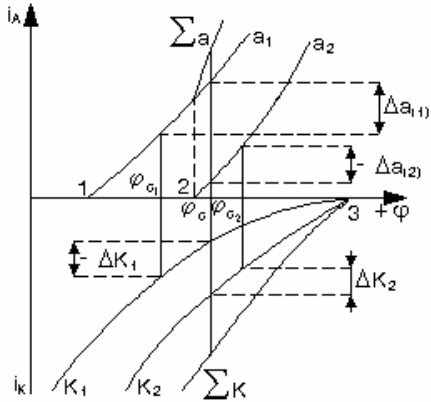
X- LÝ THUYẾT VỀ ĂN MÒN ĐIỆN HÓA CỦA HAI KIM LOẠI TIẾP XÚC NHAU.

Đây là sự ăn mòn của hai kim loại khác nhau tiếp xúc nhau hay hợp kim giữa chúng nhúng trong dung dịch chất điện ly (môi trường ăn mòn). Các điều kiện vừa nêu sẽ có ảnh hưởng lên tốc độ ăn mòn của mỗi kim loại.

Sau đây là những trường hợp thường gặp trong thực tế:

1. Trường hợp hai kim loại tiếp xúc nhau bị oxy hóa bởi một chất oxy hóa.

Trên hình 8.18 trình bày giản đồ ăn mòn của hai kim loại tiếp xúc nhau. Giả thiết rằng tác dụng lên hai kim loại tiếp xúc chỉ có một chất oxy hóa không phụ thuộc bản chất của hai kim loại.



Hình 8.18. Sự ăn mòn của hai kim loại tiếp xúc dưới tác dụng của một chất oxy hóa
 a_1, a_2 là đường cong phân cực anot của kim loại một và hai,
 a là đường cong phân cực anot tổng cộng,
 K_1, K_2 là đường cong catot của sự khử chất oxy hóa trên các kim loại,
 c là các thế ổn định của hai kim loại cô lập và tiếp xúc,
 Điểm 1, 2 ứng với (cb của kim loại một và hai,
 Điểm 3 ứng với.

Nếu như hai kim loại cô lập nhau thì tốc độ oxy hóa của chúng được xác định bằng tung độ ứng với của chúng.

Khi có sự tiếp xúc, tốc độ các quá trình có thay đổi. Để xác định thế ổn định chung (c), ta cần phân tích để tìm một điểm trên trục hoành mà tại đó $I_A = I_K$. Trên hình 8.18 ta thấy (c nằm giữa v và v). Do tiếp xúc ta thấy tốc độ oxy hóa kim loại 1 tăng một lượng bằng $a(1)$ và tốc độ ăn mòn của kim loại 2 giảm một lượng bằng $-a(2)$. I_A, I_K là tốc độ chung của quá trình anot và catot khi tiếp xúc ứng với thế ổn định (c).

Khi tiếp xúc cũng làm giảm tốc độ catot trên kim loại 1 đoạn $-K_1$ và tăng tốc độ catot trên kim loại 2 một đoạn là K_2 .

Sự phân tích giản đồ 8.18 cho thấy sự tiếp xúc làm tăng tốc độ ăn mòn kim loại hoạt động hơn (kim loại 1) và làm giảm tốc độ ăn mòn của kim loại kém hoạt động hơn (kim loại 2).

2. Trường hợp hai kim loại tiếp xúc nhau với tác dụng đồng thời hai chất oxy hóa.

Trên hình 8.19 mòn hai kim loại tiếp xúc chất oxy hóa.

Tốc độ ăn mòn kim loại yếu hơn (đoạn 1) là mòn bởi chất oxy hóa (a là các đường cong tổng cộng sự oxy hóa hai đường cong catot đối với đường cong catot đối với cong catot tổng cộng của kim loại tiếp xúc nhau. ϵ là các thế của hai kim loại tiếp xúc nhau.

Tại (c tốc độ oxy (cf = (cg).

Từ hình 8.19 ta mòn của kim loại 1 dưới dụng của chất oxy hóa mạnh tăng lên một giá + (A. Sự tiếp xúc làm giảm tốc độ ăn mòn của kim loại kém hoạt động hơn (kim loại 2) một giá trị -(A).

So sánh hình 8.18 với 8.19 ta thấy trường hợp ăn mòn hai kim loại trong sự tiếp xúc với hai chất oxy hóa còn phức tạp hơn nhiều. Trên hình 8.19 này cho ta thấy sự tiếp xúc hai kim loại làm giảm tốc độ khử chất oxy hóa thứ hai trên kim loại 1, một giá trị -(K và làm tăng tốc độ khử chất oxy hóa này trên kim loại 2 là +(K. Nếu ký hiệu bề mặt kim loại 1, và kim loại 2 là W1, W2 thì mật độ dòng ia là số

đo tốc độ ăn mòn riêng, trường hợp W1 < W2 thì $i_{a(1)} = \frac{I_{a(1)}}{W_1}$ sẽ luôn

hơn hoặc $i_{a(2)} = \frac{I_{a(2)}}{W_2}$ sẽ nhỏ hơn.

Khi thay đổi mật độ dòng sẽ làm thay đổi tương ứng độ dốc các đường cong phân cực.

Trong trường hợp này tại (c chất oxy hóa yếu hơn (1) sẽ không tham gia vào quá trình ăn mòn. Sự oxy hóa kim loại chỉ chịu ảnh hưởng của chất oxy hóa mạnh (2). Do tiếp xúc mà trên kim loại 2 tốc độ quá trình catot tăng lên và thế kim loại này được gọi là catot, tốc độ ăn mòn của kim loại 1 tăng lên, nên kim loại này được gọi là anot.

Độ lớn các bề mặt kim loại được ký hiệu qua Wk và Wa. Trong trường hợp có sự khác nhau lớn về thế cân bằng của hai kim loại tiếp xúc nhau, và độ lệch đường cong phân cực mạnh thì sự giảm tốc độ ăn mòn của kim loại hai rất lớn. Sự ăn mòn của kim loại này có thể dừng lại, khi đó (c của hai kim loại tiếp xúc nhau phải chuyển dịch về phía âm phù hợp với điều kiện (c âm hữ(hình 8.20).

Trong hình 8.20: Kim loại 1 là protector của kim loại 2. Trên kim loại 2 diễn ra quá trình catot là chủ yếu, còn trên kim loại 1 thì diễn ra toàn bộ quá trình anot và một phần catot. Nếu kim loại 2 là chi tiết cần được bảo vệ khỏi bị ăn mòn thì người ta nối với kim loại này với một mẫu kim loại 1.

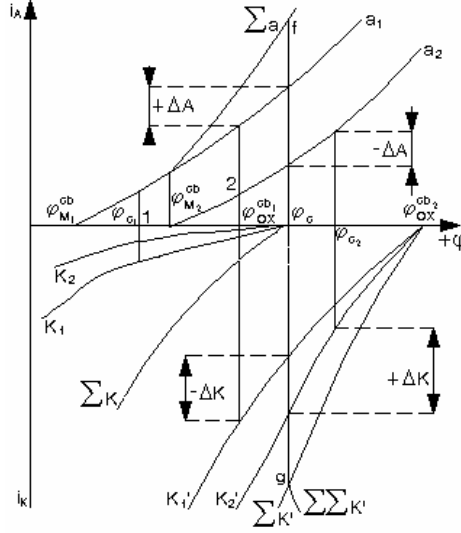
Qua hình 8.18, 8.19, 8.20 ta thấy tốc độ ăn mòn của kim loại thứ nhất (ĩ) tăng. Trong khi các điều kiện khác được giữ không đổi, tốc độ ăn mòn của kim loại 1 càng tăng nếu tỷ lệ $\frac{W_k}{W_a}$ càng lớn. Còn ngược lại tốc độ ăn mòn protector càng lớn.

Ảnh hưởng của độ lớn tỷ số Wk /Wa tới tốc độ ăn mòn kim loại protector có thể trình bày như sau:

Qua ba hình trên, điều kiện ổn định ứng với:G

Mặt khác $I_a(1) = i_a(1).W_a$

Nếu chi tiết được bảo vệ hoàn toàn bằng protector thì $I_a(2)=0$.



Hình 8.19. Giảm độ ăn mòn hai kim loại tiếp xúc cùng đồng thời với hai chất oxy hóa.

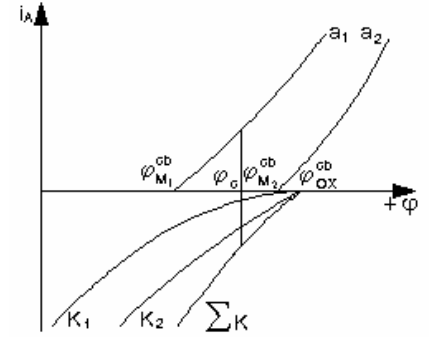
chúng ta xét trường hợp ăn mòn cùng với tác dụng của hai

loại 1 gây ra bằng chất oxy nhỏ hơn nếu như nó bị ăn mạnh hơn (đoạn 2) a1, a2, phân cực anot và đường cong kim loại. K1, K2, (K là các chất oxy hóa yếu) là các chất oxy hóa mạnh là đường sự khử chất oxy hóa trên hai

loại cô lập và của hai kim loại hóa bằng tốc độ khử (đoạn

thấy khi tiếp xúc, tốc độ ăn tác

trị



Hình 8.20. Ăn mòn hai kim loại tiếp xúc nhau. Kim loại hai được bảo vệ khỏi bị ăn mòn nhờ kim loại một.

Đồng thời với quá trình anot, có sự khử các chất oxy hóa trên catot.

$$I_k(1) = i_k(1) \cdot W_a \text{ và } I_k(2) = i_k(2) \cdot W_k$$

$$\text{Trong trường hợp này } I_a(1) = I_k(1) + I_k(2)$$

$$\text{Hoặc } i_a(1) \cdot W_a = i_k(1) \cdot W_a + i_k(2) \cdot W_k$$

$$\frac{i_{a(1)} - i_{k(1)}}{i_{k(2)}} = \frac{W_k}{W_a} = n$$

n là tỷ số bề mặt catot và anot.

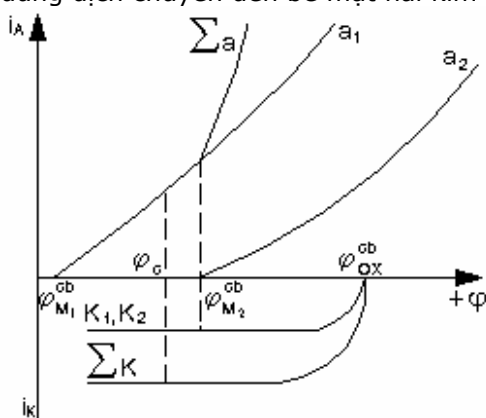
Ở giá trị $i_k(2)$ được xác định thì khi n càng lớn giá trị $(i_a(1) - i_k(1))$ sẽ càng lớn. Hiệu này biểu thị độ lớn hơn của tốc độ oxy hóa so với tốc độ khử trên kim loại 1, tức là sự tăng tốc độ oxy hóa của protector do kết quả tiếp xúc của nó với kim loại kém hoạt động hơn.

Nếu $n \gg 1$ thì $i_a(1)$ có giá trị rất lớn. Nếu $n = 1$ hoặc $n \ll 1$ thì $i_a(1)$ có giá trị tương đối nhỏ. Như vậy sự bảo vệ kim loại hai bằng cách tiếp xúc với kim loại 1 là không bảo đảm.

3. Sự ăn mòn kim loại gây ra do O₂ hòa tan.

Quá trình ăn mòn kim loại gây ra do oxy hòa tan thường diễn ra ở mật độ dòng giới hạn. Khi $W_a = W_k$ và cả hai kim loại bị ăn mòn trong cùng mật độ dòng giới hạn.

Hình 8.21 cho ta thấy kim loại 2 được bảo vệ hoàn toàn ((c âm hử)). Oxy hòa tan trong dung dịch chuyển đến bề mặt hai kim loại nhưng chỉ oxy hóa kim loại 1.



Hình 8.21. Sự ăn mòn của hai kim loại tiếp xúc nhau trong cùng mật độ dòng giới hạn

$a_1, a_2, \Sigma a$ các đường cong anot và đường anot tổng cộng,

$K_1, K_2, \Sigma K$ các đường cong catot và đường catot tổng cộng.

điện hóa của sự khử oxy ở (c thoát tiên ở kim loại 2 và sau đó là kim loại 1.

Nói chung sự tiếp xúc giữa hai kim loại làm cho bề mặt chung kim loại tăng. Nhưng cũng có một vài trường hợp thực tế không làm tăng bề mặt (hình 8.23b).

Ta lấy một tấm kim loại, bị ăn mòn trong điều kiện dòng giới hạn của chất oxy hóa (hình 8.23a), ở đây:

A là một kim loại, trong đó O₂ bị khử trong điều kiện có dòng giới hạn.

B là hai kim loại trong sự tiếp xúc với nhau sao cho bề mặt tổng cộng của nó không thay đổi. Igh phụ thuộc bề mặt W mà ở đó diễn ra quá trình catot.

Hình 8.23b, trên tấm kim loại một bị tấm kim loại hai che phủ một nửa bề mặt W , có thể coi bề mặt chung không đổi. Igh được xác định trong điều kiện hoạt độ G, bề mặt W và các điều kiện thủy động khác không thay đổi.

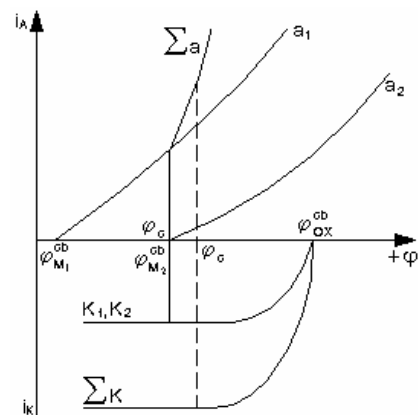
Ở các vị trí của các đường cong phân cực như trình bày ở hình 8.23 (B) kim loại 1 hoàn toàn bảo vệ được kim loại 2, dòng I_a không thay đổi bởi vì dòng giới hạn Igh của sự khử chất oxy hóa trên hai kim loại không thay đổi. Bằng cách đó tốc độ ăn mòn tuyệt đối của kim loại 1 trở nên không thay đổi, nhưng bề mặt W_a sẽ hai lần nhỏ hơn và do đó mật độ dòng i_a hai lần lớn hơn, cho nên tốc độ ăn mòn riêng của kim loại 1 sẽ hai lần lớn hơn. Kim loại 2 sẽ là nơi diễn ra sự khử chất oxy hóa (O₂).

Dòng giới hạn là như nhau đối với hai kim loại vì $W_k = W_a$. Khi tiếp xúc Igh được lấy tổng số và giá trị được tăng gấp đôi. Vì thế tốc độ ăn mòn kim loại 1 được tăng gấp đôi ở (c.

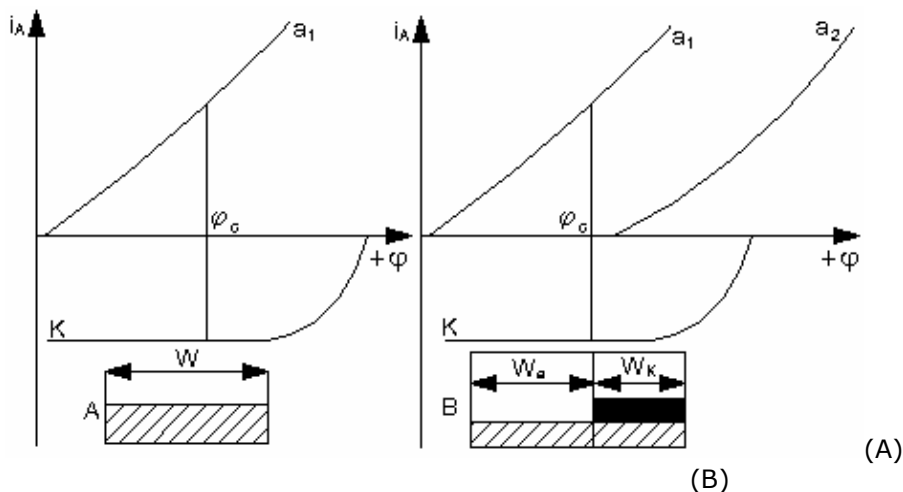
Sự khuấy trộn dung dịch sẽ gây ra tăng lượng O₂ đến bề mặt kim loại, lúc đó Igh tăng, điều này có thể dẫn tới kết quả kim loại 2 không được bảo vệ, kim loại 1 bị ăn mòn mạnh hơn.

Trường hợp này do Igh tăng dẫn đến sự chuyển dịch của (c về hướng dương và kết quả làm chủ âm hơn (c, kim loại 2 bị ăn mòn (hình 8.22).

Ta thấy từ hình 8.22 tại giá trị (c của cả hai kim loại bị ăn mòn, tuy nhiên tốc độ ăn mòn của kim loại 1 lớn hơn kim loại 2. Như vậy sự tăng cường lượng oxy cung cấp đến bề mặt có thể dẫn đến động học



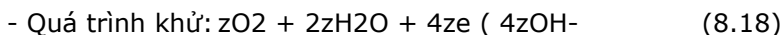
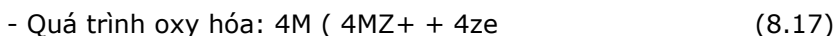
Hình 8.22. Sự ăn mòn của hai kim loại tiếp xúc nhau khi có sự khuấy trộn mạnh.



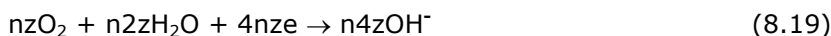
Hình 8.23. Sự tiếp xúc không dẫn đến sự tăng bề mặt tổng cộng.

4. Ảnh hưởng của độ dẫn điện lên ăn mòn trong sự tiếp xúc.

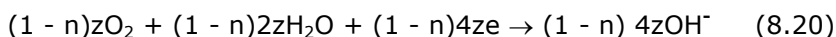
Chúng ta phân tích sự ăn mòn trong sự tiếp xúc và đã xác định được (c là đồng nhất trên hai kim loại tiếp xúc nhau. Giả thiết trên vẫn đúng nếu thay cho sự tiếp xúc là điện trở thuần của hai kim loại rất nhỏ và dung dịch có độ dẫn điện cao. Do thế (c của hai kim loại có giá trị như nhau trong sự tiếp xúc, nên khi tách chúng ra xa nhau thì thế của chúng chuyển dịch về phía các giá trị (c riêng của mỗi kim loại. Khi khoảng cách hai kim loại đủ lớn, tùy thuộc vào độ dẫn điện của dung dịch, các thế (c riêng sẽ có giá trị như trong trường hợp không có sự tiếp xúc. Khi phân tích ảnh hưởng của độ dẫn điện của môi trường lên quá trình ăn mòn hai kim loại tiếp xúc nhau cần phải chú ý đầy đủ các điều kiện như bản chất hai kim loại, bản chất chất điện ly, chất oxy hóa, điều kiện ổn định (sự cân bằng của dòng anot và catot). Điều kiện này sẽ được sáng tỏ nếu như phản ứng oxy hóa - phản ứng khử với sự tham gia bằng nhau của các electron đối với mỗi quá trình.



Nếu kim loại 1 là protector đối với kim loại 2 thì sự oxy hóa chủ yếu diễn ra trên nó. Ngoài ra có thể diễn ra một phần phản ứng khử chất oxy hóa trên bề mặt của nó:



Trên kim loại 2 chỉ diễn ra sự khử chất oxy hóa:



Từ trên cơ sở các phương trình 8.8 đến 8.20 có thể thừa nhận rằng trên bề mặt kim loại 1 tập trung các điện tích dương Mn^+ . Còn trên bề mặt kim loại 2 tập trung các ion OH^- . Lớp dung dịch sát bề mặt điện cực tập trung các ion có điện tích trái dấu.

Tính trung hòa điện của chất điện giải bị phá vỡ, điều đó sẽ có ảnh hưởng đến độ lớn của (M và dung dịch. Hiệu thế giữa kim loại và dung dịch đối với kim loại 1 và kim loại 2 sẽ là:

$$\varphi_{a(1)} = \psi_M - \psi_{dd(1)} \quad (8.21)$$

$$\varphi_{a(2)} = \psi_M - \psi_{dd(2)} \quad (8.22)$$

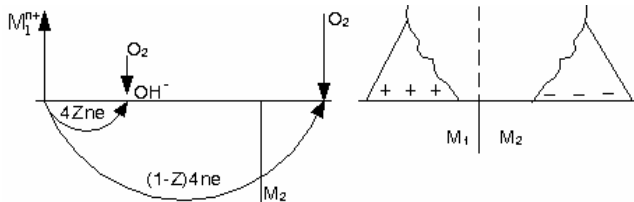
Ở đây (M là thế tại một điểm trên bề mặt kim loại.

(dd là thế tại một điểm trên lớp chất lỏng sát bề mặt điện cực

Có thể thừa nhận (M là như nhau trên toàn bề mặt của hai kim loại. Vì trên bề mặt kim loại 1 là protector tập trung các điện tích dương nên ($dd(1) > 0$ và ($a(1)$ sẽ âm hơn. Còn trên bề mặt kim loại 2 (kim loại 2) tập trung các ion OH^- nên ($dd(2) < 0$ và ($a(2)$ sẽ dương hơn.

So sánh ($a(1)$ và ($a(2)$ ta thấy ($a(1) < a(2)$. Sự lệch thế (a so với thế ổn định ($a(1) < a(2)$ sẽ càng lớn nếu tích lũy các điện tích trái dấu trên kim loại một và kim loại 2 càng lớn. Sự tích lũy lớn các Mn^+ và OH^- trên các bề mặt hai kim loại sẽ làm cho chúng chuyển động ngược chiều nhau. Tốc độ của chúng phụ thuộc độ dẫn điện của dung dịch.

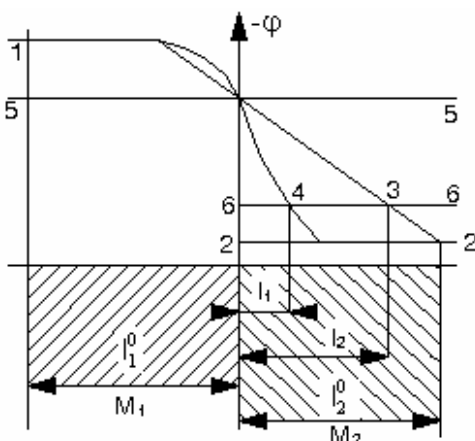
Một số electron $(1-z)4n$ sẽ chuyển từ kim loại 1 đến bề mặt kim loại 2 qua chỗ tiếp xúc và ở đó diễn ra phản ứng khử (8.24).



Hình 8.24. Sơ đồ chuyển dịch điện tích kim loại mòn hai kim loại tiếp xúc

a: Sự phân bố tốc độ phản ứng oxy hóa và khử trên các kim loại một và kim loại 2, b: Sơ đồ chuyển dịch electron và ion trong dung dịch.

Ta đã biết sự chuyển dịch của electron khi tiếp xúc của hai kim loại cần phải thẳng điện trở (điện trở của kim loại nhỏ có thể bỏ qua). Còn chuyển động của các ion trong dung dịch tùy thuộc độ dẫn điện của dung dịch. Các điểm tiếp xúc trên bề mặt của kim loại càng cách xa nhau, thì điện trở của môi trường càng lớn và ảnh hưởng của nó lên tốc độ chuyển động của ion càng lớn.



Hình 8.25. Sơ đồ phân bố thế điện cực của kim loại một và kim loại hai phụ thuộc vào khoảng cách của vị trí tiếp xúc

- Đường thẳng 1 và 2 ứng với thế ổn định của hai kim loại độc lập,
- Đường cong 3 và 4 biểu diễn sự thay đổi khi độ dẫn điện của dung dịch lớn (3) và độ dẫn điện nhỏ (4),
- Đường 5 ứng với thế khi độ dẫn điện rất cao của dung dịch.

Trên hình 8.25 nếu đường nằm ngang 6 ứng với thế cân bằng kim loại 2 thì thế trên đường cong 4 trong khoảng ứng với độ dài l_1 là thế bảo vệ. Trong trường hợp môi trường có độ dẫn điện cao khoảng thế bảo vệ ứng với l_2 . Đối với những khoảng cách lớn hơn l_1 và l_2 các kim loại được coi là cô lập.

Độ dài l_1 và l_2 được gọi là bán kính tác dụng của protector. Trong môi trường có độ dẫn điện lớn, nó có thể dài đến vài mét. Trong môi trường như thế việc sử dụng protector là rất tốt (ví dụ protector Zn đối với Fe trong môi trường nước biển).

Trong trường hợp môi trường có độ dẫn điện kém các vết ăn mòn chỉ xuất hiện trên protector khi chúng rất gần kim loại bảo vệ.

Lưu ý rằng trong nhiều trường hợp độ dẫn điện của dung dịch không quan trọng mà điện trở các điểm được chọn trên bề mặt hai kim loại tiếp xúc mới đóng vai trò quan trọng đến việc làm thay đổi thế. Đối với một dung dịch điện ly nhất định, thế tiếp xúc lại phụ thuộc vào độ dày lớp điện ly trên bề mặt kim loại.

Người ta lấy hai mẫu Zn và Cu có khối hình chữ nhật cho tiếp xúc nhau. Bề dày lớp chất lỏng trên bề mặt tiếp xúc giữa hai kim loại là khác nhau. Sau khi tiến hành đo thế, người ta thấy rằng sự thay đổi của thế theo khoảng cách diễn ra nhanh khi lớp chất lỏng rất mỏng (70 - 65(m).

Sau khi nhúng toàn bộ hai khối kim loại vào khối dung dịch lớn, điện trở giảm mạnh và thế có giá trị như nhau trên bề mặt mẫu Zn - Cu. Kết quả trên cho thấy rằng trong trường hợp lớp chất lỏng mỏng sự tiếp xúc giữa hai kim loại ít nguy hiểm hơn khi nhúng chúng vào dung dịch có thể tích lớn.

Trong trường hợp như thế việc sử dụng protector là không hợp lý.

XI- MỘT SỐ LOẠI PIN PHỔ BIẾN GÂY ĂN MÒN ĐIỆN HÓA.

1. Pin nồng độ gây ăn mòn.

Pin nồng độ thường gây ăn mòn trong đất, trong nước tự nhiên và trong khí quyển. Đôi khi nó xuất hiện do sự khuấy yếu dung dịch chất điện giải.

Một cách tương tự độ thoát không đồng nhất trong dung dịch H₂O hay trong đất là nguyên nhân tạo pin nồng độ oxy gây ăn mòn kim loại có trong môi trường. Đối với Fe và thép vùng bề mặt có hoạt độ oxy lớn đóng vai trò catot.

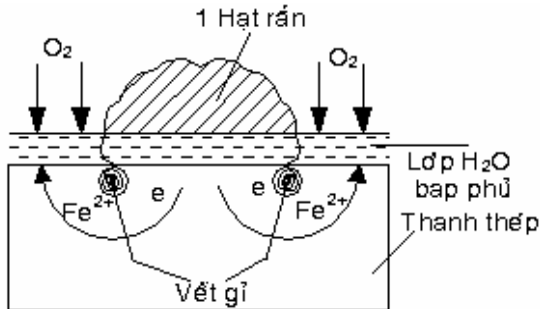
Ngược lại vùng bề mặt khó khăn trong việc tiếp xúc với oxy không khí (hoạt độ oxy nhỏ) đóng vai trò anốt tan. Điều này phù hợp với thế điện cực của oxy:

$$\varphi_{O_2/OH^-} = \varphi_{O_2/OH^-}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{a_{OH^-}^4}$$

càng lớn, thế G càng dương, càng thể hiện rõ vai trò catot. Ngược lại vùng bề mặt c nhỏ thì âm hơn, nó sẽ thể hiện vai trò anot tan.

Sau đây là những ví dụ thường gặp trong thực tế:

- Ăn mòn điểm gây ra do hình thành pin nồng độ O₂ (độ thoáng không khí khác nhau) (hình 8.26).



Hình 8.26. Pin ăn mòn do độ thoáng khí khác nhau.

- Ăn mòn móm nước, nguyên nhân do chênh lệch nồng độ oxy gây ra tương tự như trình bày ở trên (hình 8.27)

Ví dụ một thanh sắt cắm bề mặt nước là chỗ O₂ hòa tan nồng độ O₂ lớn nhất và trở dưới một chút O₂ khó hòa tan tan tạo ra Fe²⁺ dưới dạng Fe(OH)₃ và Fe₂O₃ lẫn FeO (gỉ - Ăn mòn kim loại trong các pin nồng độ oxy.

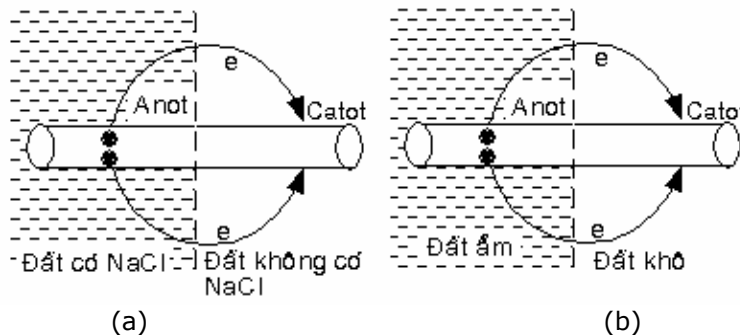
Một ống thép chôn sâu vùng là đất cát, có vùng là đất sét vùng đất sét. Như vậy ở ngay nên trở thành anot tan, còn ở cao hơn nên trở thành vùng

- Pin nồng độ gây ăn mòn hình thành do khác nhau về nồng độ muối hay khác nhau về độ ẩm.

Trong hình 8.29 vùng có muối tan (NaCl) và H₂O thì O₂ khó hòa tan hơn nên ở đó hoạt độ oxy nhỏ nên trở thành anot. Còn vùng đất không có NaCl và vùng đất khô, O₂ dễ hòa tan hơn thì trở thành catot.

- Pin nồng độ gây ra do sự phân bố không đều của các ion kim loại.

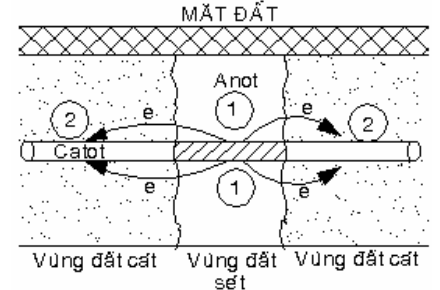
Lấy một dây Cu nhúng vào dung dịch có nồng độ Cu²⁺ khác nhau. Đầu có nồng độ Cu²⁺ nhỏ đóng vai trò là anot, ở đó Cu bị hòa tan ra (bị ăn mòn) còn đầu kia tiếp xúc với dung dịch có nồng độ Cu²⁺ lớn hơn đóng vai trò catot.



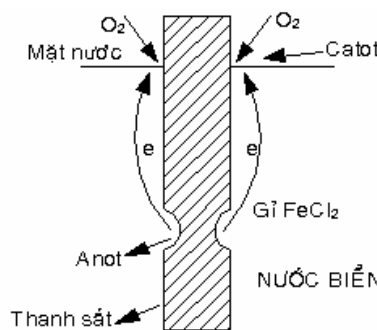
Hình 8.29. Ăn mòn ống thép qua vùng đất ẩm tiếp giáp vùng đất khô

Ở hình vẽ trên ta thấy rằng nếu trên miếng thép có một hạt rắn nào đó bám vào, thì ở những chỗ rất xa bề mặt thoáng O₂ sẽ khó hòa tan vào, nồng độ của nó trở nên bé hơn.

Tức là ở chỗ c nhỏ trở thành anot tan (e từ đây đi tới những vùng có nhiều oxy hơn), tức là Fe bị tan ra thành gỉ.



Hình 8.28. Ăn mòn ống thép qua vùng đất sét tiếp giáp vùng đất cát



Hình 8.27. Ăn mòn đường móm nước.

xuống nước biển thì ngay trên vào nhiều nhất, chỗ này có thành catot. Còn phía sâu bên hơn, chỗ này trở thành anot FeCl₂ lẫn lượt biến thành sắt).

đất: gây ra do hoạt động của dưới đất. Trong lòng đất có sét. Vùng đất cát O₂ giàu hơn vùng đất sét, O₂ hòa tan ít vùng đất cát thì nồng độ oxy catot.

các thiết bị trong đất được

và qua vùng có hàm lượng NaCl khác nhau.

a: Ống thép trong đất qua vùng có NaCl và không có NaCl

b: Ống thép qua vùng đất ẩm và khô

Những pin như vậy có ý nghĩa thực tế lớn trong quá trình ăn mòn Cu và hợp kim Cu. Trong điều kiện trôi chảy của dung dịch lỏng, phần bề mặt tiếp xúc cùng với phần chất lỏng có tốc độ chảy nhanh đóng vai trò anốt tan, do hậu quả của sự tẩy rửa nhanh làm giảm nồng độ ion kim loại.

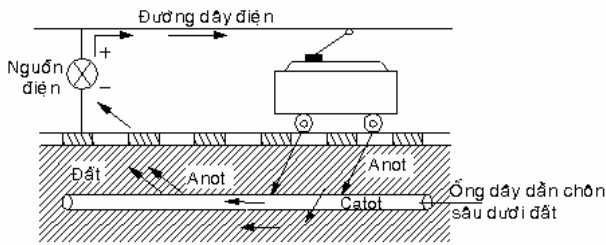
2. Ăn mòn do hoạt động không đồng nhất của bề mặt kim loại gây ra (hoạt động - thụ động)

Do bề mặt của hợp kim không đồng nhất về thành phần. Trong quá trình làm việc trong chất điện giải, có phần bề mặt bị thụ động hóa bởi các lớp oxyt, muối khó tan, hydroxyt. Thế điện cực ở những vùng bị thụ động trở nên dương hơn và trở thành catot. Trong khi đó phần bề mặt không bị thụ động hóa đóng vai trò anốt tan và bị ăn mòn.

3. Ăn mòn kim loại gây ra do dòng điện một chiều tản mạn trong đất.

Trong các vùng công nghiệp thường có sự ăn mòn mạnh các thiết bị kim loại chôn sâu dưới đất, dưới nước do tác dụng của dòng điện tản mạn.

Từ hình vẽ trên ta thấy một phần dòng điện một chiều sau khi qua động cơ, xuống đường ray tản mạn vào đất và ống dẫn để về nguồn. Tại vùng kim loại có dòng điện tản mạn đi vào tạo nên vùng catot. Ngược lại tại vùng kim loại có dòng điện tản mạn từ đó đi ra đất là vùng anốt (bị ăn mòn). Khối lượng kim loại bị ăn mòn tỷ lệ thuận với cường độ dòng điện tản mạn. Cường độ dòng điện tản mạn có thể tăng tới hàng trăm ampe. Do hậu quả của của dòng điện tản mạn các thiết bị kim loại chôn sâu dưới đất, dưới nước thường bị ăn mòn cục bộ.



Hình 8.30. Ăn mòn ống dây dẫn kim loại chôn sâu dưới đất gây ra do dòng điện một chiều tản mạn từ hoạt động của tàu điện.

XII- MỘT VÀI NHẬN XÉT.

1) Đa số các quá trình ăn mòn kim loại có tính chất điện hóa. Sự nghiên cứu ăn mòn điện hóa nhằm mục đích khám phá ra bản chất và các quy luật của quá trình ăn mòn điện hóa học, trên cơ sở đó đề xuất những biện pháp kỹ thuật để bảo vệ có hiệu quả kim loại chống ăn mòn.

2) Tốc độ quá trình ăn mòn kim loại không chỉ phụ thuộc điều kiện nhiệt độ ban đầu I_{\square} phải dương hơn, mà chủ yếu phụ thuộc động học quá trình ăn mòn, tức là phụ thuộc động học quá trình khử chất oxy hóa và oxy hóa kim loại. Động học quá trình này lại phụ thuộc chủ yếu vào bản chất kim loại, quá thế hòa tan kim loại, quá thế khử chất oxy hóa trên kim loại, nhiệt độ, nồng độ các chất tham gia quá trình. Bất cứ yếu tố tự nhiên hay nhân tạo nào nhằm làm tăng sự phân cực catot hay anot, hoặc cả hai đều gây ra sự kìm hãm quá trình ăn mòn. Quy luật phổ biến này được lợi dụng để chống ăn mòn kim loại. Ví dụ: Sự thêm vào thép những cấu tử có quá thế hydro cao, hay quá thế oxy cao, sự thêm vào môi trường những chất ức chế anot hay catot, sự loại khỏi môi trường các chất oxy hóa, sự che phủ anot, làm giảm tính dẫn điện của môi trường... Tất cả các yếu tố trên đều nhằm làm tăng sự phân cực anot, catot hay cả hai. Điều này dẫn đến sự kìm hãm quá trình ăn mòn điện hóa.

3) Lý thuyết tiếp xúc cho biết khi một kim loại hoạt động hơn, tiếp xúc với kim loại kém hoạt động hơn, trong trường hợp chung làm tăng nhanh quá trình ăn mòn kim loại hoạt động hơn, còn kim loại kém hoạt động thì trở nên thụ động. Tùy thuộc vào độ dẫn điện của môi trường, tùy thuộc vào tỷ lệ bề mặt W_k/W_a mà kim loại kém hoạt động hơn có tốc độ ăn mòn bằng không, tức được bảo vệ hoàn toàn. Đây chính là cơ sở của phương pháp bảo vệ protector.

4) Đặc điểm chung nhất của quá trình ăn mòn điện hóa là trên một chỗ của chính kim loại lại diễn ra đồng thời hai quá trình khử chất oxy hóa và oxy hóa kim loại. Dòng anot

$I_a = I_k = I_{corr}$. Thế đo được trong trường hợp này gọi là thế ổn định hay thế ăn mòn (thế dừng). Về cơ bản thế ổn định khác thế cân bằng.

Chính đặc điểm trên đòi hỏi sự nghiên cứu ăn mòn điện hóa kim loại phải có một phương pháp thích hợp, đó là phương pháp xây dựng các đường cong phân cực potentiostatic hoặc ganvanostatic: $(\eta = f(I_{gik}))$ hay $(\eta = f(I_{gia}))$ bằng cách sử dụng máy potentiostat. Trong cả hai phương pháp trên i và thế điện cực (η) được coi là hai biến độc lập có nghĩa là một biến được giữ cố định cho đến khi sự thay đổi biến kia đạt đến trạng thái ổn định. Khi giữ mật độ dòng i cố định ($i = \text{const}$) ta thu được đường cong phân cực ganvanostatic, khi giữ $(\eta = \text{const})$ ta thu được đường cong phân cực potentiostatic. Dựa trên cơ sở của các đường cong phân cực này ta có thể đánh giá một cách đầy đủ các quy luật động học quá trình ăn mòn điện hóa.

BẢO VỆ KIM LOẠI

Có nhiều phương pháp bảo vệ kim loại chống sự ăn mòn điện hóa, sau đây là số biện pháp phổ biến:

- I. Chọn lựa các kim loại và hợp kim thích hợp bền với môi trường ăn mòn ăn mòn.**
- II. Che phủ kim loại hay hợp kim làm cho nó cô lập với môi trường ăn mòn. Các lớp che phủ bên ngoài kim loại nền có thể là kim loại hay hợp kim hoặc phi kim cũng như các màng hữu cơ, vô cơ khác**

1. Lớp phủ kim loại bảo vệ, lớp phủ này có thể thu được bằng phương pháp điện hóa cũng như phương pháp hóa học.

- Lớp phủ kim loại và hợp kim thu được bằng phương pháp điện hóa thường gọi là lớp mạ điện bảo vệ. Nhiệm vụ chủ yếu của lớp mạ bảo vệ là bảo vệ kim loại nền khỏi bị ăn mòn trong môi trường sử dụng.

Lớp mạ bảo vệ không chỉ cách ly kim loại nền khỏi bị tác dụng va chạm của môi trường xung quanh mà còn có tác dụng bảo vệ điện hóa kim loại nền. Căn cứ vào cơ chế ăn mòn điện hóa người ta chia lớp mạ bảo vệ thành lớp mạ anốt và lớp mạ catot:

- Lớp mạ anốt là lớp mạ mà kim loại mạ có điện thế âm hơn điện thế kim loại nền trong môi trường ăn mòn.
- Lớp mạ anốt phổ biến trong thực tế: lớp mạ kẽm, cadimi, thiếc trên thép.
- Trong nước tự nhiên, lớp mạ kẽm hay cadimi sẽ đóng vai trò anốt so với thép trong các pin ăn mòn.

Trong trường hợp lớp mạ không liên tục (lớp mạ có khe nứt, lỗ xốp, bong, tróc) nước có thể ngấm vào, giữa sắt và kẽm xuất hiện các pin ăn mòn, kẽm là anốt còn thép là catot; kẽm hòa tan còn thép không hòa tan, nói cách khác thép được bảo vệ nhờ sự "hy sinh" của kẽm.

Tính chất bảo vệ của lớp mạ anốt phụ thuộc vào cấu tạo và độ dày lớp mạ cũng như tính chất của môi trường ăn mòn. Trong môi trường nước cất, thép sẽ bị ăn mòn điện hóa nếu lớp mạ kẽm bị bong, tróc, có lỗ thủng với đường kính lỗ lớn hơn 12(m. Trong nước biển, lớp mạ kẽm có tác dụng bảo vệ thép ngay khi có lỗ thủng với đường kính vài chục (m. Tốc độ ăn mòn của lớp mạ kẽm trong nước cất lớn hơn từ 4 đến 6 lần tốc độ ăn mòn trong nước biển ở nhiệt độ 60 – 700C.

Lớp mạ catot là lớp mạ mà kim loại mạ có điện thế dương hơn điện thế kim loại nền trong môi trường ăn mòn. Lớp mạ đồng, thau, niken, crom, chì, bạc, vàng trên thép là những lớp mạ catot. Lớp mạ catot bảo vệ có hiệu quả kim loại nền nếu là lớp mạ liên tục, không bong, tróc, nứt nẻ hoặc có lỗ xốp.

Trong trường hợp có lỗ nhỏ, nước ngấm qua được, lớp mạ sẽ hình thành các pin ăn mòn; trong đó kim loại nền (thép) là anốt bị ăn mòn còn kim loại mạ là catot được giữ nguyên. Độ dày lớp mạ càng mỏng, lỗ xốp rộng xuất hiện càng nhiều, khi ngấm nước tự nhiên sẽ hình thành vô số các vi pin ăn mòn, hoạt động của các vi pin sẽ nhanh chóng phá hủy kim loại nền.

Khi chọn lớp mạ bảo vệ cần chú ý đến tính độc hại của môi trường ăn mòn.

Lớp mạ kẽm chỉ thực sự bảo vệ có hiệu quả sắt thép trong môi trường pH từ 7 đến 12,5. Trong môi trường axit hay môi trường kiềm mạnh hơn kẽm sẽ bị hòa tan nhanh.

Lớp mạ kẽm trong nước cất trung tính, ở nhiệt độ cao sẽ đổi cực, kẽm trong điều kiện này sẽ là lớp mạ catot của sắt, nhưng ở các lỗ xốp, nước dễ thấm qua và sắt vẫn có thể bị ăn mòn tiếp.

Lớp mạ thiếc trong môi trường axit có tính chất catot còn trong môi trường kiềm nó là lớp mạ anốt của thép.

Khí thải công nghiệp là môi trường ăn mòn mạnh nhất đối với lớp mạ kẽm.

Lớp mạ kẽm thu được từ dung dịch xyanua có độ bền cao hơn lớp mạ kẽm thu được từ dung dịch axit.

Lớp mạ kẽm bóng có độ bền ăn mòn cao hơn lớp mạ kẽm mờ có cùng độ dày.

Lớp mạ cadimi trên thép là lớp mạ anốt, có tính chất bảo vệ tương tự như lớp mạ kẽm, nhưng trong môi trường không khí vùng biển tính bảo vệ của nó tốt hơn lớp mạ kẽm.

Trong môi trường khí thải từ lò hơi (đặc biệt là khí SO₂) lớp mạ cadimi có tính chất bảo vệ kém hơn lớp mạ kẽm có cùng độ dày.

Lớp mạ anốt thiếc chỉ dùng để bảo sắt thép trong môi trường ăn mòn nhẹ, còn lớp mạ cadimi, lớp mạ kẽm được sử dụng để bảo vệ có hiệu quả sắt thép ở những môi trường ăn mòn mạnh.

Để nâng cao độ bền ăn mòn của lớp mạ kẽm, cadimi, thiếc người ta cần thụ động hóa chúng trong các dung dịch CrO₃ hay Na₂Cr₂O₇.

Lớp mạ anốt thiếc thu được từ dung dịch kiềm có độ bền ăn mòn cao hơn lớp mạ thu được từ dung dịch axit.

Thường lớp mạ thiếc để bảo vệ sắt thép là lớp mạ hợp kim, trước nhất là hợp kim 65% thiếc và 35% kẽm hoặc lớp mạ thiếc - chì, thiếc - cadimi.

Lớp mạ đồng và đồng thau hiếm được sử dụng làm lớp mạ bảo vệ, chúng chỉ được dùng trong 1 số môi trường ăn mòn nhẹ, tương tự lớp mạ niken cũng ít được dùng làm lớp mạ bảo vệ.

Một số lớp mạ trang trí và kỹ thuật thường đồng thời là lớp mạ bảo vệ.

2. Lớp mạ hóa học. Lớp mạ hóa học được tạo ra trên các chi tiết kim loại nền.

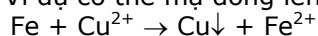
Lớp mạ hóa học thu được nhờ phản ứng hoá học, không dùng nguồn điện một chiều bên ngoài. Trong nhiều trường hợp bề mặt kim loại nền có cấu hình phức tạp, nhiều rãnh sâu và hẹp, mạ điện không vào được, người ta phải dùng phương pháp mạ hoá học, cho lớp mạ kim loại đồng đều.

Lớp mạ hóa học ngày càng sử dụng rộng rãi, đặc biệt trong các ngành điện tử, vô tuyến điện, vi điện tử, kỹ thuật tên lửa cũng như công nghệ kim loại hóa các phi kim... Mạ niken hóa học có độ cứng cao như lớp mạ crôm kỹ thuật nên thường được thay thế lớp mạ crôm kỹ thuật để mạ những chi tiết nhỏ mà không thể mạ crôm kỹ thuật được.

Hiện có 4 phương pháp mạ hóa học được sử dụng:

a. Phương pháp mạ hóa học nhờ phản ứng trao đổi:

Trong phương pháp này kim loại nền có điện thế tiêu chuẩn âm hơn kim loại mạ, nên khử được ion kim loại mạ có trong dung dịch. Ví dụ có thể mạ đồng lên thép nhờ phản ứng trao đổi:



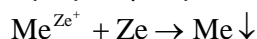
Các chi tiết bằng thép, gang sau khi làm bóng, tẩy dầu, mỡ, gỉ, nhúng trực tiếp vào dung dịch CuSO₄ đã axit hóa, phản ứng trao đổi trên sẽ diễn ra, tạo lớp phủ đồng (Cu) trên toàn bộ bề mặt chi tiết. Lớp mạ hóa học nhờ phản ứng trao đổi thường rất mỏng, khoảng 0,02 - 0,5(m và được sử dụng như lớp mạ trang trí. Tốc độ hình thành lớp mạ phụ thuộc vào nồng độ muối kim loại mạ, nhiệt độ và sự chênh lệch điện thế tiêu chuẩn của kim loại mạ và kim loại nền. Cấu trúc tinh thể lớp mạ phụ thuộc vào tốc độ mạ và cường độ khuấy trộn dung dịch. Tốc độ mạ càng lớn nếu chênh lệch điện thế tiêu chuẩn của kim loại mạ và kim loại nền càng lớn. Ví dụ kẽm có G, bạc ngay ở nồng độ bạc rất nhỏ và cường độ khuấy trộn yếu cũng không tạo được lớp mạ bạc trên kẽm. Ion bạc Ag⁺ bị khử nhanh, tạo thành bạc (Ag) dạng bột màu xám. Trong thực tế, phương pháp mạ trao đổi chỉ sử dụng cho những kim loại có điện thế tiêu chuẩn gần nhau, ví dụ mạ thiếc (Sn), đồng (Cu), niken (Ni) lên sắt, thép.

b. Phương pháp mạ hóa học tiếp xúc:

Lớp mạ thu được bằng phương pháp mạ tiếp xúc phải có 2 điều kiện:

- Kim loại mạ phải có điện thế tiêu chuẩn dương hơn kim loại nền.
- Phải có 1 kim loại khác có độ âm điện cao hơn kim loại nền tiếp xúc với kim loại nền ngay trong dung dịch mạ.

Về bản chất người ta xem lớp mạ tiếp xúc như lớp mạ điện hóa. Nguồn điện được hình thành do 2 kim loại tiếp xúc nhau trong dung dịch chất điện ly. Kim loại nền đóng vai trò catốt, trên đó ion kim loại mạ bị khử điện thành kim loại tạo lớp mạ.



Kim loại tiếp xúc đóng vai trò anốt, bị oxy hóa ion của nó tan vào dung dịch.

Phương pháp tiếp xúc cho lớp mạ có độ dày cao hơn phương pháp trao đổi, tuy tốc độ hình thành lớp mạ diễn ra tương đối chậm. Phương pháp mạ tiếp xúc chủ yếu sử dụng để mạ những chi tiết nhỏ trong thùng mạ quay, có độ dày lớp mạ khoảng 1 - 2(m.

c. Phương pháp tạo lớp mạ nhờ phản ứng khử hóa học:

Trong phương pháp này người ta thường sử dụng chất khử hữu cơ để khử ion kim loại mạ. Sự khử ion kim loại từ muối đơn diễn ra quá nhanh, lớp mạ tạo ra xốp, dễ bong, nên trong thực tế người ta sử dụng muối phức của kim loại mạ. Tùy thuộc độ bền ion phức kim loại mạ, điện thế của chất khử, nồng độ muối phức, nồng độ chất khử, pH dung dịch, nhiệt độ mà tốc độ hình thành lớp mạ nhanh hay chậm. Phản ứng khử tạo lớp mạ chỉ bắt đầu khi cho chất khử vào dung dịch và diễn ra trong toàn bộ thể tích dung dịch mạ, nhưng chỉ 1 phần nhỏ lượng kim loại thoát ra trên bề mặt đối tượng mạ. Phương pháp khử tạo lớp mạ chủ yếu dùng để mạ đồng (Cu), bạc (Ag), vàng (Au) lên các chi tiết chất dẻo, thủy tinh, sứ kỹ thuật và các phi kim khác.

d. Phương pháp tạo lớp mạ hóa học nhờ xúc tác:

Lớp mạ hóa học xúc tác là trường hợp riêng của phương pháp khử. Thành phần dung dịch mạ, nồng độ muối kim loại mạ, chất khử và nồng độ của nó cũng như các thành phần phụ gia khác được chọn sao cho dung dịch mới pha chế dù ở nhiệt độ cao phản ứng khử cũng không diễn ra. Phản ứng khử tạo lớp mạ chỉ thực sự diễn ra khi dung dịch tiếp xúc với chất xúc tác có mặt trên bề mặt chi tiết mạ. Chất xúc tác cho phản ứng khử tạo lớp mạ có thể là bản thân kim loại nền như trong trường hợp mạ niken hóa học cho sắt (Fe), nhôm (Al), kẽm (Zn), magiê (Mg) và coban (Co).

Trong trường hợp kim loại nền không có khả năng xúc tác như đồng (Cu) và hợp kim của nó (thau) thì có thể dùng nhôm (Al), sắt (Fe), kẽm (Zn), magiê (Mg), coban (Co) làm chất xúc tác. Bản thân lớp mạ niken hóa học cũng là chất xúc tác cho phản ứng khử ion Ni^{2+} trong dung dịch, nhờ vậy mà quá trình khử Ni^{2+} tạo lớp mạ liên tục diễn ra, làm dày lớp mạ theo yêu cầu.

Trong trường hợp mạ đồng và niken lên chất dẻo hoặc các phi kim thì chất xúc tác là các kim loại quý như vàng (Au), bạc (Ag), platin (Pt), paladi (Pd) trong đó paladi có hoạt tính xúc tác cao nhất và rẻ tiền hơn vàng và platin nên được sử dụng phổ biến nhất. Bằng cách sử dụng chất xúc tác thích hợp có thể tạo được lớp mạ hóa học có độ dày theo yêu cầu như lớp mạ điện.

So với mạ điện, mạ hóa học không những tạo được lớp mạ đồng đều ngay trên bề mặt có cấu hình rất phức tạp mà còn mạ được kim loại trên bề mặt các phi kim.

Phương pháp mạ hóa học có nhược điểm là phải định kỳ phân tích, bổ sung các hóa chất, thiết bị mạ phức tạp, đắt tiền, giá thành cao.

3. Lớp phủ kim loại được tạo thành theo phương pháp nhúng nóng.

Bằng cách nhúng kim loại nền đã sạch vào kim loại bảo vệ đang nóng chảy, thực tế phương pháp này chỉ có thể dùng để phủ các lớp kim loại có điểm nóng chảy tương đối thấp như kẽm (4190C), thiếc (2320C), nhôm (3270C). Bằng phương pháp này có thể thu được lớp phủ kim loại dày và bám dính tốt. Tại bề mặt phân chia giữa kim loại nền và lớp phủ hình thành các hợp chất giữa các kim loại (đôi khi rất giòn). Trừ trường hợp ngoại lệ là chì. Để có được độ gắn bám tốt, chì phải được tạo hợp kim với thiếc, vì chì và sắt không hình thành 1 hợp chất nào giữa chúng. Người ta thường dùng hợp kim chì có chứa 20 – 25% thiếc.

Kỹ thuật nhúng nóng được áp dụng phần lớn đối với việc phủ kẽm và nhôm hay lớp phủ hỗn hợp 2 kim loại này. Ba phương pháp chính đã được dùng là:

- Phương pháp khô: Vật cần phủ được gia công liên tiếp trong dung dịch NH_4Cl và $ZnCl_2$ để hòa tan các oxyt, rồi sấy khô trong lò và sau đó cùng với cả lớp muối trên bề mặt, kim loại được nhúng vào kẽm nóng chảy.
- Phương pháp ướt: Quá trình hòa tan các oxyt được thực hiện bằng cách cho chi tiết cần phủ đi qua lớp muối nóng chảy (hỗn hợp của NH_4Cl và $ZnCl_2$) nổi ở trên kim loại nóng chảy.
- Phương pháp "sendzimir": Quá trình làm sạch kim loại gồm 2 cách, bằng cách đun nóng trong bầu khí quyển oxy hóa, chất bẩn hữu cơ trên bề mặt sẽ bị cháy và bằng cách đun nóng trong bầu khí quyển khử của amôniac bị phân hủy ($N_2 + 3H_2$), các oxyt được tẩy trừ. Sau quá trình làm sạch này, kim loại được nhúng vào kẽm nóng chảy. Phương pháp này chủ yếu được dùng để phủ kẽm cho dây thép hoặc dải thép.

4. Màng kim loại tạo ra bằng cách phun kim loại nóng chảy.

Phun nóng chảy: Bột kim loại được nung nóng chảy bằng ngọn lửa và được phun lên bề mặt kim loại cần phủ bằng máy nén khí. Nhiệt độ tối đa của ngọn lửa vào khoảng 27000C (đối với đèn oxy – axetylen). Hầu hết các kim loại và hợp kim kỹ thuật (trừ W) đều có thể phun được.

5. Biến tính bề mặt kim loại. Bằng phương pháp điện hóa hoặc phương pháp hóa học người ta có thể tạo lên trên bề mặt kim loại nền 1 lớp muối hoặc oxyt có khả năng bảo vệ kim loại nền.

a. Anốt hóa nhôm:

Nội dung: Nếu ta nhúng 1 chi tiết bằng nhôm (Al) được làm sạch và bóng vào dung dịch chất điện ly có thành phần thích hợp (ví dụ dung dịch H_2SO_4 15%), nối chi tiết với cực dương nguồn điện một chiều, còn cực âm là 1 tấm chì (Pb) cùng nhúng trong chất điện ly trên, điện phân ở điện thế 12 – 15V, mật độ dòng IA vào khoảng 1 – 3A/dm², nhiệt độ bình thường, cùng với thời gian, trên bề mặt chi tiết nhôm sẽ hình thành 1 màng oxyt nhôm Al_2O_3 dày, xốp, cứng gắn chặt với nền nhôm kim loại. Màng oxyt nhôm xốp có khả năng ngấm, cản màu các chất màu hữu cơ khác nhau, cho hiệu ứng màu trang trí.

Tùy theo thành phần dung dịch, điều kiện điện phân mà màng oxyt nhôm thu được có những tính chất khác nhau, màu sắc khác nhau tùy thuộc vào mục đích sử dụng. Màng oxyt

nhôm sau khi anot hóa được nhúng vào nước nóng, nó sẽ bị hydrathóa trở thành lớp oxyt không thấm nước, bền chống ăn mòn cao.

Nét đặc trưng chung của màng oxyt nhôm thu được bằng phương pháp anot hóa là:

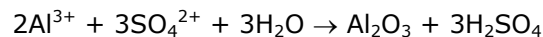
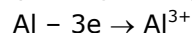
- Màng Al_2O_3 không giòn, có độ dẻo nhất định.
- Độ bám của màng oxyt nhôm Al_2O_3 với kim loại nhôm nền là vô cùng bền vững, không có khả năng tách nó ra bằng ngoại lực.
- Màng oxyt nhôm cứng và xốp, có khả năng ngấm và giữ các chất màu hữu cơ, tạo ra được nhiều màu sắc đẹp và hấp dẫn.
- Màng Al_2O_3 dẻo, cứng và chịu mài mòn cao. Độ cứng của màng Al_2O_3 được nâng cao khi tăng mật độ dòng anot IA và giảm nhiệt độ điện ly, cũng như độ dày màng oxyt nhôm.
- Mật độ lỗ xốp và kích thước lỗ (bán kính lỗ xốp) quyết định 1 cách căn bản chất lượng màng oxyt nhôm.

Người ta thừa nhận sự hình thành lớp oxyt nhôm Al_2O_3 trong quá trình anot hóa như sau:

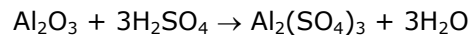
Giai đoạn đầu của quá trình anot hóa nhôm có hình thành 1 màng oxyt nhôm Al_2O_3 đặc khít, mỏng, có độ dày khoảng 0,01 – 0,1(m chiếm từ 0,5 – 2% chiều dày toàn bộ lớp oxyt nhôm Al_2O_3 gắn chặt vào bề mặt nhôm kim loại và không thay đổi trong quá trình anot hóa. Trên nền lớp mỏng oxyt nhôm này Al_2O_3 sẽ hình thành lớp Al_2O_3 thứ 2, có cấu tạo gồm vô số những cột rỗng, sáu mặt, hình côn rỗng có độ dày từ 1 đến 500(m. Chỉ có nhôm nguyên chất hay nhôm hợp kim một pha mới đem anot hóa.

- Chất điện ly dùng trong quá trình anot hóa nhôm phải chứa 1 vài anion gốc axit chứa oxy sau: SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $(COO)_2^{2-}$, BO_3^{3-} , $B_4O_7^{2-}$...

Sự liên kết giữa nhôm kim loại với oxy tạo thành Al_2O_3 trong quá trình anot hóa là kết quả nhiều quá trình sơ cấp nối tiếp nhau như hấp phụ, khuếch tán, điện di, phóng điện và nhiều phản ứng hóa học, phản ứng điện hóa khác trên bề mặt nhôm tiếp xúc với dung dịch chất điện ly. Ta có thể trình bày đơn giản bằng các phương trình phản ứng sau:



Đồng thời quá trình tạo thành oxyt nhôm Al_2O_3 trên bề mặt nhôm luôn kèm theo phản ứng hòa tan nó:



Chính quá trình hòa tan này làm cho lớp oxyt nhôm có lỗ xốp.

b. Oxy hóa sắt:

Oxy hóa sắt còn gọi là nhuộm đen, sau khi oxy hóa trên bề mặt sắt hình thành màng oxy hóa có tính bảo vệ. Màng tạo thành là sắt oxyt (Fe_3O_4), màu sắc của màng quyết định bởi trạng thái bề mặt chi tiết, thành phần hợp kim của nguyên liệu và công nghệ xử lý, thường thường màng có màu đen hoặc xanh đen. Thép đúc và thép đặc biệt có hàm lượng silic cao, có màu nâu đến màu nâu đen. Độ dày màng 0,6 – 1,5(m; vì vậy lớp màng không ảnh hưởng đến độ chính xác của chi tiết. Lớp màng oxy hóa có thể nâng cao tính bền ăn mòn của chi tiết nhưng tính bảo vệ vẫn thấp. Chi tiết sau khi oxy hóa phải được xử lý qua nước xà phòng hoặc dung dịch $K_2Cr_2O_7$ hoặc ngâm dầu chống oxy hóa, dầu bảo quản, có thể nâng cao tính bền ăn mòn và bôi trơn của màng.

Màng oxy hóa thường dùng để bảo vệ trang sức những chi tiết máy, dụng cụ đo, đồng hồ, vũ khí v.v...

Ba phương pháp oxy hóa sắt thép : oxy hóa tính kiềm, oxy hóa không kiềm và điện phân. Phương pháp thường dùng là phương pháp oxy hóa tính kiềm.

Phương pháp oxy hóa tính kiềm là phương pháp tiến hành trong dung dịch NaOH có các chất oxy hóa ($NaNO_3$, $NaNO_2$, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$) ở nhiệt độ nhất định (khoảng 1500C). Sự tác dụng giữa kim loại với NaOH và chất oxy hóa tạo thành Na_2FeO_2 và $Na_2Fe_2O_4$, sau đó chúng tác dụng lẫn nhau tạo Fe_3O_4 màu đen.

6. Phốt phát hóa sắt thép.

Phương pháp tạo màng bảo vệ bằng muối phốt phát không hòa tan trong nước. Màng phốt phát trên sắt được tạo thành bằng cách nhúng chi tiết trong dung dịch axit H_3PO_4 nóng, trong đó có thêm các muối photphat mangan hay photphat kẽm.

Lớp photphat kim loại có độ gắn bám tốt nhưng khả năng bảo vệ không được tốt. Tuy nhiên nó là lớp lót tốt cho các lớp sơn phủ khác. Các lỗ xốp trong lớp photphat có thể được lấp kín

bằng một loại sản phẩm dầu chống oxyhóa, dầu bảo quản đặc biệt để tăng độ bền chống ăn mòn.

7. Các lớp phủ hữu cơ.

a. Sơn:

Sơn là huyền phù của hạt màu (oxýt kim loại hay muối kim loại) trong chất kết dính hữu cơ, ngoài ra còn thêm vào đó các dung môi, các chất chống oxyhóa, chất làm tăng độ dẻo. Chất kết dính hữu cơ tạo màng trên bề mặt kim loại cần phải liên tục. Màng này có thể được hình thành bằng cách oxy hóa trong không khí và polyme hóa các chất kết dính hữu cơ (dầu thực vật như dầu lanh hoặc nhựa tổng hợp như nhựa alkyd) hoặc bằng cách cho bay hơi các dung môi đã hòa tan chất kết dính hữu cơ (bitum, nhựa than đá, nhựa vnyl) hoặc bằng cách polyme hóa có xúc tác (nhựa epoxy, nhựa polyure than – thường kết hợp với nhựa than đá). Có rất nhiều tổ hợp giữa chất kết dính hữu cơ, chất màu và dung môi. Những tổ hợp đó phải được chọn cẩn thận, không phải tổ hợp nào giữa chất kết dính và dung môi cũng đều tốt cả. Thường người ta sơn làm nhiều lớp khác nhau.

Các lớp sơn trong chừng mực nào đó đều có thấm nước và oxy. Để tránh ăn mòn người ta cho thêm chất ức chế dưới dạng các chất màu và lớp sơn lót (ví dụ Pb_3O_4 , $ZnCrO_4$).

Có thể tiến hành sơn bằng nhiều cách, các vật nhỏ có thể sơn nhúng. Đối với diện tích lớn hơn có thể quét hoặc lăn. Phương pháp này hay dùng là phun bằng khí nén. Phương pháp này hiện nay được cải tiến thành phun sơn lỏng dưới áp suất cao. Sơn điện di được thực hiện bằng cách thiết lập một điện trường cao (50.000V) giữa súng phun và vật sơn, các phân tử sơn tích điện âm chuyển về phía vật cần sơn và kết tủa lên bề mặt nó.

Có thể phun được lớp sơn phân bố đồng đều bằng cách sơn kết tủa điện từ dạng nhũ tương của sơn trong nước dưới tác dụng của điện trường các giọt sơn tích điện âm chuyển động đến vật cần sơn là những cực dương, còn thành thép của thùng chứa sơn là cực âm.

b. Phủ chất dẻo:

Nhiều loại nhựa tổng hợp khá bền trong các môi trường ăn mòn. Ví dụ như PVC và tetrafluorua etylen (teflon). Teflon là 1 trong những nhựa bền nhất. Nó chịu được các axit sôi, kiềm sôi và tất cả các dung môi hữu cơ cho đến 2500C. Lớp phủ này có thể dùng cho các cấu kiện thép.

- Nhựa tấm (dày cỡ 3mm trở lên) được dán chặt vào thép bằng khí nóng (PVC, polyetylen).
- Phủ chất dẻo bằng cách nhúng vào chất dẻo nóng chảy (PVC).
- Bằng cách phun bột nhựa (nylon, polyetylen, PVC, teflon) tiếp đó cho nóng chảy.

III. Bảo vệ kim loại khỏi ăn mòn bằng phương pháp thay đổi môi trường.

Việc xử lý môi trường ăn mòn chỉ có thể được thực hiện trong điều kiện thể tích hạn chế. Có 2 cách xử lý:

- Giảm hàm lượng chất oxyhóa.
- Dùng các chất ức chế.

Để giảm hàm lượng chất oxy hóa có thể:

- Làm cho môi trường bớt axit để tránh ăn mòn với sự khử phân cực hydro.
- Loại oxy tan vào môi trường xâm thực để tránh ăn mòn với khử phân cực oxy. Muốn vậy người ta dùng các chất khử như Na_2SO_3 , SO_2 , $Na_2S_2O_3$, N_2H_4 v.v... hoặc sử dụng phương pháp vật lý như gia nhiệt (làm giảm độ tan của oxy).

Trong việc sử dụng các chất ức chế, người ta phải căn cứ vào điều kiện xử lý vật liệu và môi trường, ví dụ để bảo vệ gang, thép trong các dung dịch muối thì dùng $NaNO_2$; để bảo vệ các thiết bị làm lạnh thì dùng $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4 . Ngoài các chất ức chế vô cơ còn dùng các chất ức chế hữu cơ như các hợp chất amin sau đây:

Octadecylamin	$C_{18}H_{37}NH_2$
Diocadecylamin	$(C_{18}H_{37})_2NH$
Dicyclohexylamin nitrit	$[(C_6H_{11})_2NH_2]NO_2$
Dicyclohexylamin cacbonat	$[(C_6H_{11})_2NH_2]CO_2$

Nói chung các chất ức chế dùng để bảo vệ kim loại hoặc có tác dụng làm giảm tốc độ hòa tan anôt kim loại hoặc làm giảm tốc độ giải phóng hydro trên catôt. Các chất ức chế anôt làm cho thể ăn mòn chuyển dịch mạnh về phía dương, các chất ức chế catôt trái lại làm dịch chuyển thể ăn mòn về phía âm hơn. Người ta còn gặp các chất ức chế hỗn hợp, kim hãm đồng

thời cả 2 quá trình anốt và catốt. Giảm đồ hình 9.1 ở trên mô tả các cơ chế tác dụng chất ức chế anốt, catốt và hỗn hợp.

Hình 9.1: Giảm đồ ăn mòn với các chất ức chế anốt, catốt và hỗn hợp

IV. Bảo vệ kim loại khỏi ăn mòn bằng cách thay đổi điện thế điện.

1. Mở đầu.

Phương pháp bảo vệ khỏi ăn mòn này chỉ dùng để bảo vệ những phần kim loại tiếp xúc với môi trường dẫn điện ion – ví dụ trong đất hoặc trong nước. Điện thế điện cực kim loại có thể thay đổi được nếu kim loại cần bảo vệ đó là 1 phần của hệ điện hóa. Nếu điện thế điện cực được chuyển về phía dương hơn so với điện thế ăn mòn cho đến khi kim loại rơi vào vùng thụ động – người ta gọi đó là kim loại được bảo vệ anốt. Nếu điện thế điện cực được chuyển về phía âm hơn so với điện thế ăn mòn thì phản ứng anốt hòa tan kim loại hầu như hoặc hoàn toàn ngừng hẳn. Như vậy là kim loại được bảo vệ catốt.

2. Bảo vệ catốt.

Hình 9.2: Sơ đồ bảo vệ ống dẫn dưới đất bằng dòng điện ngoài

1. Ống dẫn;
2. Điện cực so sánh Cu/CuSO₄
3. Chất bọc;
4. Điện cực phụ anốt
5. Bộ biến đổi dòng xoay chiều thành dòng 1 chiều

Thực chất của phương pháp này là sự phân cực kim loại cần bảo vệ bằng dòng điện catốt. Từ hình 6.1 và 8.2 ta dễ dàng nhận thấy rằng khi thế của kim loại dịch chuyển về phía âm hơn giá trị(c thì tốc độ hòa tan kim loại giảm đi đồng thời làm tăng tốc độ giải phóng hydro. Sự phân cực catốt có thể thực hiện nhờ một nguồn điện ngoài. Từ hình 6.1 và 8.2 cho thấy kim loại hoàn toàn được bảo vệ nếu sự phân cực catốt được thực hiện tới thế cân bằng của kim loại. Để đánh giá khả năng bảo vệ kim loại bằng phương pháp phân cực catốt, người ta sử dụng một đại lượng được gọi là tác dụng bảo vệ K.

$$K = \frac{\Delta g_0 - \Delta g}{i_k}$$

với i_0 và i là độ giảm khối lượng kim loại trong môi trường ăn mòn khi chưa có bảo vệ catốt và khi có bảo vệ catốt, iK – mật độ dòng catốt. Trên hình 9.2 trình bày sơ đồ bảo vệ catốt bằng nguồn điện ngoài.

Trong phương pháp bảo vệ catốt, thay cho nguồn điện bên ngoài người ta sử dụng một loại điện cực "hy sinh" có thế cân bằng âm hơn thế cân bằng của kim loại cần bảo vệ. Đây là phương pháp bảo vệ protector, theo đó điện cực "hy sinh" được chế tạo bằng Mg, Al, Zn hoặc những hợp kim thích hợp.

Phương pháp bảo vệ catốt thích hợp cho việc bảo vệ các đường ống và những cấu kiện đặt dưới đất.

Phương pháp bảo vệ protector được đánh giá bằng đại lượng gọi là hiệu lực bảo vệ, ký hiệu là P

$$P = \frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100$$

với I_0 là dòng ăn mòn kim loại trước khi dùng protector và I là dòng ăn mòn sau khi nối kim loại cần bảo vệ với protector. Trên hình 9.3 có trình bày sơ đồ bảo vệ protector.

Hình 9.3: Bảo vệ catốt bằng protector

- | | |
|-------------------------|-----------------------|
| 1. Thiết bị cần bảo vệ; | 2. Chất bọc protector |
| 3. Protector Zn; | 4. Dụng cụ kiểm tra |

3. Bảo vệ anot: Khác với phương pháp bảo vệ catốt, sự ăn mòn anot kim loại có thể được giảm đáng kể nếu kim loại được chuyển vào trạng thái thụ động, một trạng thái tại đó thế của kim loại có thể đạt tới một giá trị xác định ứng với giá trị cực tiểu của tốc độ hòa tan anot kim loại. Hiện tượng kim loại chuyển vào trạng thái thụ động được phát hiện lần đầu tiên vào năm

1738 bởi Lomonosop khi quan sát sắt ngừng tan trong HNO_3 đặc. Trạng thái thụ động cũng được Keir tìm ra 1 cách độc lập vào năm 1780, sau đó lại được Faraday nghiên cứu vào năm 1844 khi khảo sát tác dụng của HNO_3 lên thép. Kim loại có thể chuyển sang thụ động bằng con đường hóa học nhờ sử dụng một số tác nhân oxy hóa, nhưng cũng có thể bằng con đường điện hóa khi phân cực anot kim loại. Hình 9.4 cho thấy đáng chú ý đường cong phân cực khi chuyển dịch thế kim loại về phía dương hơn, tốc độ hòa tan tăng (đoạn AB). Tại B sự ăn mòn dừng lại, ứng với thế thụ động (p và mật độ dòng thụ

Hình 9.4: Đường cong phân cực của kim loại

ở trạng thái thụ động

động ip. Khi tiếp tục chuyển thế về phía các giá trị dương, tốc độ hòa tan giảm (đoạn BC). Tại C bắt đầu có sự chuyển mạnh của thế về phía anot mà không làm thay đổi đáng kể tốc độ hòa tan kim loại (đoạn CD).

Sự chuyển tiếp tục thế về phía dương làm tăng sự hòa tan (đoạn DE) kim loại. Đặc trưng của đoạn DE là ứng với sự tan kim loại dưới dạng ion có giá trị cao hơn. Tóm lại khi chuyển dịch

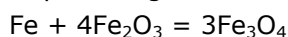
Hình 9.5: Giảm độ tự hòa tan của kim loại khi thụ động

thể về phía dương hơn, kim loại lần lượt đi qua các trạng thái hoạt động (AB), trạng thái chuyển tiếp hoặc trước thụ động (BC), trạng thái thụ động (CD) và cuối cùng là trạng thái quá thụ động (transpassivation) DE. Giản đồ phân cực anot (hình 9.5) thu được khi dùng một dòng phân cực từ bên ngoài.

Khi chưa phân cực anot, kim loại ở vào trạng thái hòa tan ứng với dòng I_c – giao điểm của các đường 1 và 2. Nếu đưa 1 lượng nhỏ các kim loại quý (Pd) có quá thế hydro bé vào kim loại cần bảo vệ thì cũng có thể chuyển kim loại vào trạng thái thụ động. Giao điểm của đường cong 1 và 3 ứng với dòng i'_c ($i'_c < i_c$). Như vậy bằng cách hợp kim hóa kim loại, ta đã làm giảm khả năng ăn mòn của kim loại.

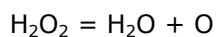
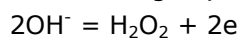
Trạng thái thụ động đã được nghiên cứu từ lâu và do đó cũng đã xuất hiện nhiều giả thuyết nhằm giải thích khả năng bền vững của kim loại và hợp kim sau khi chuyển vào trạng thái thụ động song bản chất của sự thụ động hóa kim loại chưa được giải thích một cách triệt để. Ngay từ thời Faraday người ta đã cho rằng trạng thái thụ động gắn liền với sự hình thành một màng oxyt rất mỏng (khoảng kích thước phân tử) trên bề mặt kim loại bị thụ động. Chính lớp oxyt này đã ngăn cản sự hòa tan anot kim loại. Cấu trúc lớp oxyt càng hoàn hảo bao nhiêu, càng ít khuyết tật bấy nhiêu thì trạng thái thụ động càng hoàn toàn bấy nhiêu và do đó tốc độ hòa tan kim loại càng nhỏ bấy nhiêu.

Sự nghiên cứu trạng thái thụ động đối với một số kim loại, sắt chẳng hạn, cho thấy thể ứng với sự hình thành các oxyt FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ (thế Flade) được biểu thị bằng phương trình ($F = F_0 - 0,058pH = 0,58 - 0,058pH$). Như vậy thế Flade là một đại lượng phụ thuộc pH của môi trường. Ngoài ra để xác định bản chất các oxyt người ta đã tính các giá trị (F_0 trên cơ sở các dữ kiện về năng lượng tự do của phản ứng hình thành các oxyt FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄). Kết quả phép tính cho thấy (F_0 vào khoảng không chứ không phải 0,58, do đó màng thụ động không phải gồm một loại oxyt mà có thể gồm nhiều oxyt chồng chất lên nhau. Lange và Weil đã giả thiết rằng màng thụ động được tạo bởi một lớp Fe₃O₄ ngay trên bề mặt kim loại và một lớp (- Fe₂O₃. Thế Flade khi đó sẽ gắn liền với phản ứng:



Năm 1958 nhà điện hóa học Đức Vetter đã chứng minh rằng đối với giả định trên, ($F_0 = 0,66V$, một giá trị gần với giá trị 0,58V.

Bên cạnh lý thuyết màng oxyt, một số tác giả khác như Uhlig, Kolotyrkin, Schwabe lại cho rằng nguyên nhân của thụ động là sự hình thành đơn lớp oxy nguyên tử hấp phụ trên bề mặt kim loại do sự phóng điện các ion hydroxin (hoặc phân tử nước) xảy ra ở thế thấp hơn là thế cần cho sự giải phóng oxy hoặc cho sự hình thành oxyt. Chính đơn lớp oxy nguyên tử hấp phụ này đã bịt kín những trung tâm hoạt động nhất của bề mặt kim loại và do đó kìm hãm sự hòa tan nó. Sự hình thành màng thụ động oxy hấp phụ được mô tả bằng phản ứng:

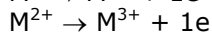
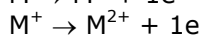
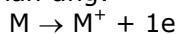


CHƯƠNG CÂU HỎI & BÀI TẬP ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC

CÂU HỎI:

1. Cho biết những đặc điểm của quá trình điện hóa. Phân cực điện cực là gì? Người ta bảo phân cực là 1 thứ điện trở có đúng không? Phân cực nồng độ khác phân cực điện hóa ở điểm nào?
2. Hãy trình bày nội dung phương pháp Ganvanostatic và phương pháp Potentiostatic xác định đường cong phân cực, cho ví dụ cụ thể.
3. Hãy sử dụng định luật Fick 1 để thiết lập phương trình phân cực nồng độ khi chúng là phân cực catot. Chỉ rõ các giới hạn của phương trình phân cực này. Dòng giới hạn catot i_L phụ thuộc vào các tham số nào? Vì sao gọi số hạng trong phương trình phân cực trên là điện trở phân cực?
4. Hãy chứng minh trong dung dịch chất điện ly, có mặt chất điện ly nền, với nồng độ lớn thì dòng catot hay dòng anot chính là dòng khuếch tán.
5. Hãy thiết lập phương trình phân cực nồng độ catot khi oxy (O_2) là chất khử trên catot trơ.
6. Khi phân cực nồng độ catot trên điện cực hỗn hống, giả thiết giai đoạn khuếch tán kim loại M vào sâu trong Hg là giai đoạn chậm nhất. Hãy thiết lập phương trình phân cực nồng độ $\varphi - \lg i_k$.
7. Dòng điện di im có ảnh hưởng như thế nào tới dòng catot?
8. Trình bày nguyên tắc chung phương pháp cực phổ cổ điển. Vì sao trong phương pháp cực phổ cổ điển người ta chỉ phân cực catot ở thế âm không vượt quá $-2V$?
9. Thế bán sóng là gì? Vì sao người ta dùng thế bán sóng để phân tích định tính ion? Hãy lấy ví dụ cho rằng thế bán sóng phụ thuộc vào thành phần chất điện ly, vào bậc oxy hóa khử?
10. Trình bày phương trình Inkovic? Nói rõ các ý nghĩa các đại lượng trong phương trình này? Giới hạn áp dụng phương trình Inkovic.
11. Cực đại cực phổ là gì? Có mấy loại cực đại cực phổ? Nguyên nhân, cách khắc phục?
12. Tốc độ phản ứng điện hóa là gì? Vì sao sử dụng mật độ dòng điện để biểu thị tốc độ phản ứng điện hóa?
13. Cho biết ý nghĩa vật lý của hệ số chuyển động học (α), (β) ($\alpha + \beta = 0,5$) và dòng trao đổi i_0 ?
14. Cho cân bằng $Re \rightleftharpoons TOX + Ze$
 - Hãy biểu thị tốc độ phản ứng anot, catot phụ thuộc vào độ dịch chuyển thế (α và β) (K)
 - Hãy thiết lập phương trình Butler - Volmer?
 - Hãy biểu thị trên đồ thị sự phụ thuộc giữa $\ln i_a$ và $\ln i_k$ cũng như $\ln i_a$ và $\ln i_k$ vào sự dịch chuyển thế (α trong trường hợp phân cực điện hóa thuần túy? Các đường cong phân cực trên thay đổi như thế nào khi chúng bị ảnh hưởng bởi phân cực nồng độ?
15. Từ phương trình Butler - Volmer, khi phân cực anot mạnh $i_a \gg i_k$ cũng như phân cực catot mạnh $i_k \gg i_a$ Ta có thể:
 - Dễ dàng rút ra sự phụ thuộc ($\alpha - \ln i_a$ và $(\beta - \ln i_k)$ là sự phụ thuộc Tafel?
 - Và khi phân cực anot rất nhỏ ($\alpha \ll RT$ cũng như $(\beta \ll RT)$ ta có sự phụ thuộc tuyến tính giữa ($\alpha - \ln i_a$ và $(\beta - \ln i_k)$. Cho biết sự liên hệ giữa dòng trao đổi i_0 và độ phân cực (η)?
16. Trình bày và phân tích dạng đường cong phân cực anot kim loại thụ động và trường hợp có dòng anot giới hạn? Vì sao để nghiên cứu động học quá trình anot hòa tan kim loại người ta phân loại các chất oxy hóa khác ra khỏi dung dịch? Cho biết vai trò chất điện ly nền trong khi nghiên cứu phân cực anot?
17. Hãy lý giải vì sao quá trình oxy hóa anot kim loại là 1 quá trình gồm nhiều giai đoạn, nhiều chất tham gia vào quá trình này? Tốc độ chung của quá trình được xác định như thế nào?

18. Cho sơ đồ phản ứng:



Lần lượt cho giai đoạn 1 rồi 2 và 3 là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng. Hãy thiết lập phương trình động học (- lgiA, tính hệ số ba của phương trình này?)

19. Đồng (Cu) hòa tan anot theo sơ đồ:



Hãy thiết lập phương trình động học (- lgiA, tính hệ số ba cho giai đoạn chậm nhất. Nếu phản ứng trên diễn ra trên catot, giai đoạn $Cu^{2+} + 1e$ (Cu^+ là giai đoạn chậm, xác định tốc độ phản ứng. Hãy thiết lập phương trình động học (K - lgiK và tính hệ số bk.

20. Cho biết khái quát về ảnh hưởng của sự hấp phụ lên quá trình tan anot kim loại?

21. Cho biết mối quan hệ giữa quá thế hydro (H với quá trình hòa tan anot kim loại trong dung dịch axit? Quá thế (H có lợi và hại gì?

22. So sánh thuyết tổ hợp chậm của Tafel với thuyết phóng điện chậm của Volmer và thuyết Frumkin về quá thế hydro?

23. Vì sao nói thuyết Frumkin về quá thế hydro là thuyết hiện đại và tổng quát hơn cả?

24. Những yếu tố nào có ảnh hưởng đến quá thế hydro và cho biết khái quát về thành phần dung dịch cũng như thành phần điện cực đã ảnh hưởng thế nào đến quá thế hydro?

25. Vì sao nói quá trình nghiên cứu quá thế oxy trên các kim loại hòa tan là 1 quá trình phức tạp. Hãy thử phân tích quá trình khử oxy hòa tan với điện cực là 1 kim loại có $\varphi_{M^{2+}/M}^{cb} < \varphi_{O_2, H^+/H_2O}^{cb}$, trong dung dịch nước H_2O .

26. Cho biết hình dạng và đặc điểm của đường cong phân cực tổng quát của quá trình khử oxy hòa tan trên catot kim loại hoạt động?

27. Trình bày cơ chế phản ứng khử oxy hòa tan với điện cực trơ là Ag trong dung dịch axit và dung dịch bazơ? Viết biểu thức tốc độ phản ứng khử với dung dịch axit biết giai đoạn 1 là chậm nhất và dung dịch bazơ giai đoạn 3 là chậm nhất.

28. Những đặc điểm có tính khác biệt trong quá trình nghiên cứu động học quá trình khử H_3O^+ và quá trình khử oxy hòa tan là gì? Cho biết những yếu tố cơ bản nào đã ảnh hưởng đến dòng giới hạn catot của oxy hòa tan?

29. Hãy giải thích vì sao khi tăng pH của dung dịch sẽ làm sđđ của pin ăn mòn Ecorr tạo ra bởi chất khử cực H_3O^+ và oxy hòa tan O_2 và kim loại M giảm xuống.

30. Hãy chứng tỏ khi kim loại M bị ăn mòn bởi chất khử cực là O_2 hòa tan thì tốc độ ăn mòn tăng lên khi nồng độ oxy hòa tan tăng lên ?

31. Hãy trình bày ngắn gọn các định nghĩa: ăn mòn kim loại, ăn mòn hóa học, ăn mòn điện hóa học, môi trường ăn mòn, nguyên tố ganvani ăn mòn, pin ăn mòn vĩ mô, pin ăn mòn vi mô, pin nồng độ ăn mòn, sự phân cực, dòng ăn mòn, sự khử phân cực, ăn mòn cục bộ, ăn mòn đều, ăn mòn cục bộ

32. Trình bày ngắn gọn những nguyên tắc chung của quá trình ăn mòn điện hóa kim loại.

33. Thế nào là quá trình ăn mòn bị ức chế catot, anot và ức chế hỗn hợp? Sự ức chế ăn mòn có lợi hay có hại cho quá trình ăn mòn?

34. Hãy trình bày giản đồ thế - pH của các điện cực oxy và hydro? Giản đồ thế - pH (giản đồ Pourbaix) của các kim loại được sử dụng với mục đích nào?

35. Hãy trình bày nguyên tắc đo tốc độ phản ứng điện hóa bằng cách ngoại suy đoạn thẳng Tafel.

36. Hãy chứng minh tốc độ phản ứng ăn mòn điện hóa tỷ lệ thuận với hiệu điện thế E và tỷ lệ nghịch với tốc độ phân cực anot PA catot PK và điện trở thuần R.

38. Điện thế ổn định là gì? Khi kim loại M hòa tan trong axit theo phản ứng $M \rightarrow M^{n+} + ne$. Hãy chứng minh điện thế ăn mòn ($corr = const$) và tốc độ ăn mòn i_{corr} theo biểu thức:

$$\text{Lgi}_{\text{corr}} = \text{const} - \frac{\alpha_1 n}{\alpha_1 n + \beta_2} \text{pH}$$

(1 là hệ số chuyển động học ứng quá trình oxy hóa kim loại.

(2 là hệ số chuyển động học ứng quá trình khử ion kim loại.

39. Kim loại M1 có điện thế ăn mòn (cùng trong môi trường axit), kim loại M1 sẽ bị ăn mòn nhanh hơn khi nó bị nhiễm kim loại M2, biết quá thế hydro (H trên kim loại M1 lớn hơn quá thế hydro trên M2. Hãy giải thích điều đã trình bày.
40. Trình bày nguyên tắc hoạt động của 1 vi pin ăn mòn với chất oxy hóa là H⁺ hay O₂ hòa tan? Môi trường ăn mòn ở khu anot, catot thay đổi như thế nào? các sản phẩm thứ cấp?
41. Hãy cho biết có gì giống và khác nhau giữa phản ứng oxy hóa khử, phản ứng điện hóa và phản ứng ăn mòn điện hóa kim loại?
42. Trình bày 1 số ví dụ về các loại pin phổ biến gây ăn mòn kim loại? Vì sao không khí nhiễm bẩn làm tăng tốc độ ăn mòn điện hóa kim loại?
43. Trình bày nguyên tắc những phương pháp điện hóa căn bản để bảo vệ kim loại?
44. Thụ động hóa kim loại là gì? Hãy lấy 1 số ví dụ kim loại bị thụ động hóa bằng phương pháp hóa học và điện hóa học.

BÀI TẬP:

1. Dung dịch CuSO₄ 10-4M, có chứa chất điện ly nền, điện phân dung dịch trên với mật độ dòng catot giới hạn $i_{gh} = 0,65 \text{ (A/cm}^2\text{)}$. Tính độ dày lớp khuếch tán (hình thành trong quá trình điện phân. Cho hệ số khuếch tán $D = 0,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$.
ĐS: $\delta = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$
2. Điện phân dung dịch CuSO₄ 10-2M, bề dày lớp khuếch tán trong điều kiện điện phân là 0,5mm, hệ số khuếch tán $D = 7,12 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Tính mật độ dòng catot giới hạn.
ĐS: $i_{gh} = 0,275 \text{ mA/cm}^2$
3. Cho điện cực Ag(AgNO₃ nồng độ AgNO₃ là 1M ở 250C phân cực anot điện cực trên với mật độ dòng $i_a = 102 \text{ A/m}^2$. Cho biết ϕ^0 . Hỏi khi điện thế anot tăng thêm 0,24 volt thì i_a sẽ là bao nhiêu?
ĐS: $i_a = 104 \text{ A/m}^2$
4. Cho điện cực Pt(H₂)(H⁺ và $i_0 = 0,79 \text{ mA/cm}^2$. Tìm cường độ dòng điện lưu thông qua điện cực có diện tích 5cm², ở điện thế 5mV, tiến hành ở 250C.
ĐS: ϕ
5. Ở 250C hiệu thế đo được giữa điện cực calomen bão hòa và 1 điện cực mà tại đó có giải phóng khí hydro từ dung dịch có pH = 7 là 1,25. Hãy xác định quá thế trên catot ở điều kiện thí nghiệm.
ĐS: $(H = -0,597 \text{ volt}$
6. Tìm sức điện động phân cực khi điện phân dung dịch CuSO₄ ở 250C với 2 điện cực Pt. Cho rằng bề mặt catot rất lớn so với anot. Xác định quá thế oxy trên Pt, nếu biết thế phân hủy Eph dung dịch CuSO₄ là 1,35V. Cho ϕ^0 và β .
ĐS: ϕ
7. Điện phân dung dịch CuSO₄ 1M với catot là đồng (Cu). Hỏi điện thế âm nhỏ nhất phải đặt vào là bao nhiêu khi mật độ dòng catot là 31,6A/m². Bỏ qua sự phân cực nồng độ. Biết:

$$\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34, \text{ hệ số chuẩn } \beta = 0,5$$

$$\gamma_{(\text{CuSO}_4)} = 0,043 \text{ và } i_0 = 0,2 \text{ A/m}^2$$
ĐS: $(= 0,1697 \text{ volt}$
8. Tính sức điện động pin ăn mòn được hình thành khi nhúng Zn vào dung dịch pH = 0 và khi nhúng Fe vào dung dịch có pH=7.

$$\text{ĐS: } E_{\text{corr}}(\text{Zn}) = 0,94\text{volt}$$

$$E_{\text{corr}}(\text{Fe}) = 1,42\text{volt}$$

9. Nhúng 1 miếng sắt có diện tích 1cm^2 vào dung dịch Fe^{2+} 10^{-2}M . Điện phân, đường cong phân cực tuân theo phương trình Butler – Volmer:

$$i = i_0 \left[e^{\frac{(2-\alpha)\eta F}{RT}} - e^{-\frac{\beta\eta F}{RT}} \right]$$

- Hãy chứng minh khi (rất dương thì nhánh anot của đường cong có dạng Tafel:

$$\eta = a + b \lg i$$
- Tìm biểu thức để tính a, b thông qua các giá trị (α , F, R, T và i_0).
- Cho $a = 0,32\text{volt}$ và $b = 0,04\text{volt}$, tính i_0 .
- Để sắt hòa tan với tốc độ $I = 10^{-5}\text{A/cm}^2$ thì điện thế phải đặt vào Fe là bao nhiêu. Cho biết: G và \tilde{G}

10. Điện phân dung dịch axit H_2SO_4 loãng với catot bằng Pb và anot Pt. Cho quá thế hydro:

$$|\eta_{\text{H}}| = 1,3\text{volt} \text{ khi } i_{\text{k}} = 100\text{A/m}^2$$

$$|\eta_{\text{H}}| = 1,06\text{volt} \text{ khi } i_{\text{k}} = 1\text{A/m}^2$$

- Viết phương trình phản ứng trên các điện cực.
 - Tính hằng số a, b trong phương trình Tafel.
 - Tính mật độ dòng trao đổi i_0 của phản ứng $\text{H}^+ + 1/2\text{H}_2$
11. Điện phân dung dịch ZnSO_4 $0,1\text{M}$, $t_0 = 250\text{C}$, $\text{pH} = 7$, catot bằng Pb, mật độ dòng $i_{\text{k}} = 100\text{A/m}^2$. Cho biết hằng số a, b trong phương trình Tafel:
- Kẽm giải phóng trên Pb (Zn/Pb) $a = 278\text{mV}$, $b = 59\text{mV}$
 - Hydro giải phóng trên Pb (H_2/Pb) $a = 1536\text{mV}$, $b = 119\text{mV}$

$$\text{Cho } \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{volt}$$

Hỏi Zn giải phóng trong khoảng điện thế nào để không có hydro giải phóng kèm theo.

12. Điện phân dung dịch HCl $0,1\text{M}$ với catot bằng Hg ở 250C để giải phóng hydro với tốc độ tương ứng là $\tilde{G} = 10^{-2}\text{A/cm}^2$. Cho biết \tilde{G} và quá thế hydro \tilde{G} . Tìm điện thế nhỏ nhất đặt vào Hg để giải phóng hydro ứng với các điều kiện trên.

$$\text{ĐS: } \tilde{G}$$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. NGUYỄN VĂN MẠO, Điện hóa học tập 1, Nxb GD 1974.
2. NGUYỄN ĐÌNH HUỖ, Nhiệt động lực học hóa học (phần cơ sở), Nxb GD 1973.
3. SKORTRELETTI, Điện hóa học lý thuyết, Nxb Hóa học Quốc Gia Mockva, 1972 (bản tiếng Nga).
4. SKORTRELETTI, Cơ sở lý thuyết của ăn mòn kim loại, Nxb Hóa học Quốc gia Mockva, 1977 (bản tiếng Nga).
5. DAMACKIN & QADETRI, Cơ sở điện hóa học lý thuyết, Nxb Trường Cao Đẳng Mockva, 1978 (bản tiếng Nga).
6. TRẦN HIỆP HẢI, Giáo trình điện hóa học, Nxb GD Hà Nội 1983.
7. GOSTA WRANGLÉN (Sweden), Cơ sở ăn mòn và bảo vệ kim loại, Nxb WNT, Warsovi, 1975.
8. NGUYỄN KHƯƠNG, Những quy trình kỹ thuật mạ kim loại và hợp kim, Nxb KHKT Hà Nội, 1997.

